



# Synthèse de fluorures hybrides à porosité variable : applications dans le domaine de l'énergie

Vanessa Pereira Pimenta

## ► To cite this version:

Vanessa Pereira Pimenta. Synthèse de fluorures hybrides à porosité variable : applications dans le domaine de l'énergie. Matériaux. Université du Maine, 2015. Français. NNT : 2015LEMA1020 . tel-01299266

**HAL Id: tel-01299266**

**<https://theses.hal.science/tel-01299266>**

Submitted on 7 Apr 2016

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

# Thèse de Doctorat

**Vanessa PEREIRA PIMENTA**

*Mémoire présenté en vue de l'obtention du  
**grade de Docteur de l'Université du Maine**  
sous le label de L'Université Nantes Angers Le Mans*

**École doctorale :** Matière, Molécules, Matériaux en Pays de la Loire (3MPL)

**Discipline :** Chimie des Matériaux

**Spécialité :** Chimie de l'Etat Solide

**Unité de recherche :** Institut des Molécules et des Matériaux du Mans (IMMM), UMR CNRS 6283

**Soutenue le** 18 septembre 2015

## Synthèse de fluorures hybrides à porosité variable

Applications dans le domaine de l'énergie

### JURY

Président :	<b>Clément SANCHEZ</b> , Professeur, Collège de France
Rapporteurs :	<b>Nathalie AUDEBRAND</b> , Professeure des Universités, Université de Rennes <b>Emmanuel MAGNIER</b> , Directeur de recherche CNRS, Université de Versailles St Quentin-en-Yvelines
Directeur de Thèse :	<b>Vincent MAISONNEUVE</b> , Professeur des Universités, Université du Maine
Co-directeur de Thèse :	<b>Gilles DUJARDIN</b> , Directeur de recherche CNRS, Université du Maine
Co-encadrant de Thèse :	<b>Jérôme LHOSTE</b> , Maître de Conférences, Université du Maine









# Sommaire

Remerciements

Notations

Abréviations des ligands et solvants

Sigles

<b>INTRODUCTION .....</b>	<b>1</b>
<b>CHAPITRE I .....</b>	<b>5</b>
<b>Les architectures hybrides de type MOF .....</b>	<b>5</b>
1 - Matériaux hybrides poreux de type MOF .....	7
1.1 - Le concept MOF et son évolution.....	7
1.2 - Des SBUs aux super-cages poreuses : la chimie d'assemblage .....	9
1.3 - Matériaux références .....	10
1.3.1 - MOF-5.....	10
1.3.2 - Les MILs .....	11
1.3.2.1 - MIL-53.....	11
1.3.2.2 - MIL-100 et MIL-101 .....	12
1.3.3 - HKUST-1 .....	14
1.4 - Les remarquables propriétés des MOFs .....	14
1.4.1 - Propriétés d'adsorption .....	15
1.4.1.1 - Adsorption et purification de gaz .....	15
1.4.1.1.1 - Adsorption d'hydrogène .....	15
1.4.1.1.2 - Adsorption de méthane .....	19
1.4.1.1.3 - Adsorption sélective de CO <sub>2</sub> .....	19
1.4.1.2 - Adsorption de molécules bioactives .....	20
1.4.2 - Propriétés électrochimiques .....	22
1.4.2.1 - Batteries rechargeables.....	22
1.4.2.2 - Piles à combustible PEMFC à membranes protoniques .....	23
1.4.3 - Propriétés catalytiques .....	24
1.4.4 - Propriétés magnétiques .....	26
2 - Metal-Azolate Frameworks (MAFs).....	26
2.1 - Azoles et azolates.....	26
2.2 - Architectures à noyaux imidazole et triazole .....	27

2.3 - Architectures à noyau tétrazole.....	29
3 - Les MOFs fluorés .....	30
3.1 - Ligands fluorés .....	30
3.2 - Réseaux fluorés.....	31
4 - Elaboration de fluorures hybrides à porosité variable.....	34

## CHAPITRE II ..... 37

### Polymères de coordination à noyau azole monocyclique : le ligand 5-aminotétrazole..... 37

1 - Polymères de coordination à noyau 5-aminotétrazole.....	39
2 - Décomposition du ligand organique et du solvant.....	39
2.1 - Fragmentation du 5-aminotétrazole .....	39
2.2 - Hydrolyse de le N,N-diméthylformamide (DMF) .....	40
3 - Système $\text{ZnF}_2/\text{FeF}_3\text{-Hamtetraz-HF}_{\text{aq.}}\text{-DMF}$ .....	41
3.1 - $[\text{Hdma}] \cdot (\text{ZnFe}^{\text{III}}(\text{H}_2\text{O})_4\text{F}_6)$ ( <b>1</b> ).....	42
3.2 - $[\text{Hdma}] \cdot [\text{Hgua}]_2 \cdot (\text{Fe}^{\text{III}}\text{F}_6) \cdot \text{H}_2\text{O}$ ( <b>2</b> ).....	43
3.3 - $[\text{Hdma}]_2 \cdot [\text{Hgua}] \cdot [\text{NH}_4] \cdot (\text{ZnFe}^{\text{III}}\text{F}_5(\text{amtetraz})_2)_2$ ( <b>3</b> ) .....	45
3.4 - $[\text{Hdma}]_2 \cdot (\text{Zn}_{1.6}\text{Fe}^{\text{II}}_{0.4}\text{Fe}^{\text{III}}\text{F}_6(\text{amtetraz})_3)$ ( <b>4</b> ).....	47
3.4.1 - Spectrométrie $^{57}\text{Fe}$ Mössbauer de <b>4</b> .....	51
3.4.2 - Comportement thermique de <b>4</b> .....	52
3.5 - $[\text{Hdma}] \cdot (\text{Zn}_4\text{F}_5(\text{amtetraz})_4)$ ( <b>5</b> ) .....	53
3.5.1 - Comportement thermique de <b>5</b> .....	55
3.5.2 - Mise en évidence d'une phase hypothétique $\text{ZnF}(\text{amtetraz})$ .....	56
4 - Effet de la température sur la formulation de polymères de coordination dans le système $\text{FeF}_2/\text{FeF}_3\text{-Hamtetraz-HF}_{\text{aq.}}\text{-DMF}$ .....	58
4.1 - Analyse structurale de $[\text{Hdma}] \cdot (\text{Fe}_4^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}\text{F}_8(\text{H}_2\text{O})_2(\text{amtetraz})_4)$ ( <b>6</b> ) et $[\text{Hdma}]_{1.5} \cdot (\text{Fe}_{4.5}^{\text{II}}\text{Fe}_{0.5}^{\text{III}}\text{F}_7(\text{H}_2\text{O})(\text{HCOO})(\text{amtetraz})_4)$ ( <b>7</b> ) .....	58
4.2 - Spectrométrie $^{57}\text{Fe}$ Mössbauer de <b>6</b> et <b>7</b> .....	62
4.3 - Comportement thermique de <b>6</b> et <b>7</b> .....	64
4.4 - Propriétés magnétiques de <b>6</b> et <b>7</b> .....	65
5 - Effet de la température sur la dimensionnalité des réseaux hybrides.....	67
5.1 - $\text{ZnF}_2(\text{H}_2\text{O})(\text{Hamtetraz})$ ( <b>8</b> ) .....	69
5.2 - $\text{ZnF}_2(\text{Hamtetraz})_2$ ( <b>9</b> ).....	70
5.3 - $\text{Zn}_3\text{F}_5(\text{H}_2\text{O})_2(\text{amtetraz})$ ( <b>10</b> ) .....	70
5.3.1 - Description structurale de <b>10</b> .....	70
5.3.2 - Comportement thermique de <b>10</b> .....	71
5.4 - $[\text{NH}_4] \cdot (\text{Zn}_4\text{F}_5(\text{amtetraz})_4) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ( <b>11</b> ) .....	73
5.4.1 - Comportement thermique de <b>11</b> .....	73
5.4.2 - Comparaison des phases intermédiaires isoformulaires $\text{ZnF}(\text{amtetraz})$ .....	75
6 - Effet du solvant méthanol sur la cristallisation de fluorures hybrides - Synthèse et étude	

structurale de $(\text{Zn}_4\text{F}_4(\text{amtetraz})_4) \cdot \text{H}_2\text{O}$ ( <b>12</b> ).....	76
---	----

## CHAPITRE III ..... 81

### Polymères de coordination à ligands polytétrazoliques : de la synthèse de ligands à l'élaboration d'architectures hybrides poreuses ..... 81

1 - Synthèse de ligands poly-tétrazoliques.....	83
1.1 - Généralités : intérêt, voies de synthèse .....	83
1.2 - Objectifs.....	85
1.3 - Synthèse du 1,4-benzène-ditétrazole ( $\text{H}_2\text{bdt}$ ).....	86
1.4 - Synthèse du 4,4'-dibenzène-ditétrazole ( $\text{H}_2\text{dbdt}$ ) .....	87
1.4.1 - 4,4'-biphényldicarbonitrile.....	87
1.4.2 - 4,4'-dibenzène-ditétrazole .....	89
1.5 - Synthèse du 9,10-anthracène-ditétrazole ( $\text{H}_2\text{adt}$ ).....	89
1.6 - Synthèse du 1,3,5-benzène-tristétrazole ( $\text{H}_3\text{btt}$ ) .....	91
1.6.1 - Via couplage métallo-catalysé.....	92
1.6.2 - Via cycloaddition d'un trinitrile .....	96
1.6.3 - 1,3,5-benzène-tristétrazole.....	97
2 - Protocoles de synthèse et caractérisation des ligands.....	98
2.1 - 1,4-benzène-ditétrazole ( $\text{H}_2\text{bdt}$ ) ( <b>A</b> ) .....	98
2.2 - 4,4'-dibenzène-ditétrazole ( $\text{H}_2\text{dbdt}$ ) .....	98
2.2.1 - 4,4'-biphényldicarbonitrile ( <b>B</b> ).....	98
2.2.2 - 4,4'-dibenzène-ditétrazole ( <b>C</b> ) .....	99
2.3 - 9,10-anthracène-ditétrazole .....	99
2.3.1 - 9,10-dicyanoanthracène ( <b>D</b> ).....	99
2.4 - 1,3,5-benzène-tris-tétrazole ( $\text{H}_3\text{btt}$ ) .....	100
2.4.1 - 1,3,5-(4,4,5,5-tetraméthyl[1,3,2]dioxoborolane-2-yl)benzène ( <b>G</b> ) .....	100
2.4.2 - 1-benzyl-tétrazole ( <b>H</b> ).....	100
2.4.3 - 5-bromo-1-benzyl-tétrazole ( <b>I</b> ).....	101
2.4.4 - 1,3,5-tricarbamoylbenzène ( <b>K</b> ) .....	101
2.4.5 - 1,3,5-tricyanobenzène ( <b>L</b> ) .....	101
2.4.6 - 1,3,5-benzène-tris-tétrazole) ( <b>M</b> ) .....	102
3 - Synthèse d'architectures hybrides à noyaux poly-tétrazoliques.....	103
3.1 - Ligand $\text{H}_2\text{bdt}$ .....	103
3.1.1 - Conditions de synthèse.....	103
3.1.2 - $[\text{Hdma}] \cdot (\text{Fe}^{\text{II}}\text{F}(\text{bdt}))$ ( <b>13a</b> ) et $[\text{Hdma}] \cdot (\text{Fe}^{\text{II}}_{0.9}\text{Zn}_{0.1}\text{F}(\text{bdt}))$ ( <b>13b</b> ).....	104
3.1.2.1 - Déterminations structurales de <b>13a</b> et <b>13b</b> .....	104
3.1.2.2 - Description structurale de $[\text{Hdma}] \cdot (\text{FeF}(\text{bdt}))$ ( <b>13a</b> ) et $[\text{Hdma}] \cdot (\text{Fe}^{\text{II}}_{0.9}\text{Zn}_{0.1}\text{F}(\text{bdt}))$ ( <b>13b</b> ).....	106
3.1.2.3 - Spectrométrie $^{57}\text{Fe}$ Mössbauer de $[\text{Hdma}] \cdot (\text{Fe}^{\text{II}}\text{F}(\text{bdt}))$ ( <b>13a</b> ) .....	109
3.1.2.4 - Comportement thermique de <b>13a</b> .....	111

3.1.3 - Fe <sup>II</sup> F(Hbdt) ( <b>14</b> ) .....	111
3.1.3.1 - Détermination structurale de Fe <sup>II</sup> F(Hbdt) ( <b>14</b> ) .....	111
3.1.3.2 - Description structurale Fe <sup>II</sup> F(Hbdt) ( <b>14</b> ) .....	113
3.1.4 - (Fe <sup>II</sup> <sub>2</sub> (H <sub>0.67</sub> bdt) <sub>3</sub> )·6H <sub>2</sub> O ( <b>15</b> ) .....	114
3.1.4.1 - Détermination structurale de (Fe <sup>II</sup> <sub>2</sub> (H <sub>0.67</sub> bdt) <sub>3</sub> )·6H <sub>2</sub> O ( <b>15</b> ) .....	114
3.1.4.2 - Description structurale de (Fe <sub>2</sub> (H <sub>0.67</sub> bdt) <sub>3</sub> )·6H <sub>2</sub> O ( <b>15</b> ) .....	117
3.1.4.3 - Spectrométrie <sup>57</sup> Fe Mössbauer de (Fe <sub>2</sub> (H <sub>0.67</sub> bdt) <sub>3</sub> )·6H <sub>2</sub> O ( <b>15</b> ) .....	118
3.1.4.4 - Magnétométrie SQUID de <b>15</b> .....	119
3.2 - Ligand H <sub>2</sub> dbdt .....	120
3.2.1 - Conditions de synthèse des phases .....	121
3.2.2 - Comportement thermique de la phase inconnue <b>P1</b> .....	121
3.3 - Ligand H <sub>3</sub> btt .....	122
3.3.1 - Conditions de synthèse des phases .....	123
3.3.2 - Zn <sub>5</sub> F <sub>6</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>10</sub> (H <sub>2</sub> btt) <sub>4</sub> ( <b>16</b> ) .....	123
3.3.2.1 - Détermination structurale Zn <sub>5</sub> F <sub>6</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>10</sub> (H <sub>2</sub> btt) <sub>4</sub> ( <b>16</b> ) .....	123
3.3.2.2 - Description structurale de Zn <sub>5</sub> F <sub>6</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>10</sub> (H <sub>2</sub> btt) <sub>4</sub> ( <b>16</b> ) .....	124
3.3.3 - Zn <sub>4</sub> F <sub>5</sub> (H <sub>2</sub> O)(H <sub>2</sub> btt) <sub>3</sub> ( <b>17</b> ) .....	125
3.3.3.1 - Détermination structurale de Zn <sub>4</sub> F <sub>5</sub> (H <sub>2</sub> O)(H <sub>2</sub> btt) <sub>3</sub> ( <b>17</b> ) .....	125
3.3.3.2 - Description structurale de Zn <sub>4</sub> F <sub>5</sub> (H <sub>2</sub> O)(H <sub>2</sub> btt) <sub>3</sub> ( <b>17</b> ) .....	126
<b>CONCLUSION</b> .....	<b>129</b>
<b>Annexe I</b> .....	<b>135</b>
<b>Techniques de caractérisation - Méthodes de synthèse</b> .....	<b>135</b>
1 - Techniques de caractérisation des ligands .....	137
1.1 - Spectroscopie de résonance magnétique nucléaire .....	137
1.2 - Spectroscopie infrarouge .....	137
1.3 - Spectrométrie de masse .....	137
2 - Méthodes de synthèse de polymères de coordination .....	137
2.1 - Chauffage en Autoclave .....	137
2.1.1 - Principe .....	137
2.1.2 - Autoclave Parr .....	137
2.1.3 - Mode opératoire .....	138
2.2 - Chauffage micro-ondes .....	138
2.2.1 - Principe .....	138
2.2.2 - Appareillage .....	139
2.2.3 - Mode opératoire .....	139
3 - Techniques de caractérisation des polymères de coordination .....	140

3.1 - Diffraction de rayons X.....	140
3.1.1 - Diffraction de rayons X sur monocristal .....	140
3.1.2 - Appareillage .....	140
3.1.3 - Mode opératoire .....	141
3.1.4 - Enregistrement des intensités diffractées .....	141
3.1.5 - Détermination et affinement de structure.....	141
3.2 - Diffraction de rayons X sur poudre .....	142
3.2.1 - Mode opératoire .....	143
3.3 - Microscopie électronique à balayage et spectroscopie par dispersion d'énergie	143
3.3.1 - Principe.....	143
3.3.2 - Appareillage .....	144
3.4 - Spectrométrie $^{57}\text{Fe}$ Mössbauer .....	144
3.4.1 - Principe .....	144
3.4.2 - Appareillage .....	146
3.4.3 - Mode opératoire .....	146
3.5 - Magnétométrie SQUID.....	147
3.5.1 - Principe .....	147
3.5.2 - Appareillage .....	147
3.5.3 - Mode opératoire .....	148
4 - Méthodes de caractérisation thermique .....	148
4.1 - Analyse Thermo-Gravimétrique (ATG) .....	148
4.1.1 - Principe .....	148
4.1.2 - Appareillage .....	149
4.1.3 - Mode opératoire .....	149
4.2 - Thermodiffraction des rayons X .....	149
4.2.1 - Principe .....	149
4.2.2 - Appareillage .....	150
4.2.3 - Mode opératoire .....	150

## **Annexe II..... 151**

### **Coordonnées atomiques et paramètres équivalents de déplacement atomique et distances interatomiques des PCs ..... 151**

1 - PCs à base de 5-aminotétrazole.....	153
1.1 - $[\text{Hdma}] \cdot (\text{ZnFe}^{\text{III}}(\text{H}_2\text{O})_4\text{F}_6)$ (1).....	153
1.2 - $[\text{Hdma}] \cdot [\text{Hgua}]_2 \cdot (\text{Fe}^{\text{III}}\text{F}_6) \cdot \text{H}_2\text{O}$ (2).....	153
1.3 - $[\text{Hdma}]_2 \cdot [\text{Hgua}] \cdot [\text{NH}_4] \cdot (\text{ZnFe}^{\text{III}}\text{F}_5(\text{amtetraz})_2)_2$ (3) .....	154
1.4 - $[\text{Hdma}]_2 \cdot (\text{Zn}_{1.6}\text{Fe}^{\text{II}}_{0.4}\text{Fe}^{\text{III}}\text{F}_6(\text{amtetraz})_3)$ (4).....	154
1.5 - $[\text{Hdma}] \cdot (\text{Zn}_4\text{F}_5(\text{amtetraz})_4)$ (5) .....	155
1.6 - $[\text{Hdma}] \cdot (\text{Fe}_4^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}\text{F}_8(\text{H}_2\text{O})_2(\text{amtetraz})_4)$ (6).....	156

## Sommaire

1.7 - $[\text{Hdma}]_{1.5} \cdot (\text{Fe}_{4.5}^{\text{II}}\text{Fe}_{0.5}^{\text{III}}\text{F}_7(\text{H}_2\text{O})(\text{HCOO})(\text{amtetraz})_4)$ (7) .....	156
1.8 - $\text{ZnF}_2(\text{H}_2\text{O})(\text{Hamtetraz})$ (8) .....	157
1.9 - $\text{ZnF}_2(\text{Hamtetraz})_2$ (9) .....	157
1.10 - $\text{Zn}_3\text{F}_5(\text{H}_2\text{O})_2(\text{amtetraz})$ (10) .....	157
1.11 - $[\text{NH}_4] \cdot (\text{Zn}_4\text{F}_5(\text{amtetraz})_4) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (11) .....	158
1.12 - $\text{Zn}_4\text{F}_4(\text{amtetraz})_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (12) .....	158
2 - PCs à base de $\text{H}_2\text{bdt}$ .....	159
2.1 - $[\text{Hdma}] \cdot (\text{FeF}(\text{bdt}))$ (13a) .....	159
2.2 - $[\text{Hdma}] \cdot (\text{Fe}_{0.9}\text{Zn}_{0.1}\text{F}(\text{bdt}))$ (13b) .....	161
2.3 - $\text{FeF}(\text{Hbdt})$ (14) .....	162
2.4 - $\text{Fe}_2(\text{H}_{0.67}\text{bdt})_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (15) .....	163
3 - PCs à base de $\text{H}_3\text{btt}$ .....	163
3.1 - $\text{Zn}_5\text{F}_6(\text{H}_2\text{O})_{10}(\text{H}_2\text{btt})_4$ (16) .....	163
3.2 - $\text{Zn}_4\text{F}_5(\text{H}_2\text{O})(\text{H}_2\text{btt})_3$ (17) .....	165
<b>Annexe III</b> .....	<b>169</b>
<b>Polymères de coordination à noyau 5-aminotétrazole</b> .....	<b>169</b>
1 - Polymères de coordination à noyau 5-aminotétrazole .....	171
<b>Annexe IV</b> .....	<b>173</b>
<b>Distances interatomiques M-N</b> .....	<b>173</b>







## **Remerciements**

Ces trois années passées au Mans à l'IMMM ont été une magnifique aventure que j'ai vécue avec enthousiasme. Tant au laboratoire qu'à l'extérieur, mon quotidien a été rempli de belles rencontres qui m'ont permis d'avoir une perspective non seulement sur mon travail mais aussi sur moi-même. Cela n'aurait jamais été possible sans les nombreux encouragements des membres des équipes dans lesquelles j'ai travaillé, de ma famille et de mes amis.

Ainsi, je souhaite tout d'abord remercier mes directeurs de thèse Vincent Maisonneuve et Gilles Dujardin. J'adresse ma gratitude à Vincent, pour avoir cru en moi, pour son soutien et ses encouragements mais aussi pour les plaisanteries mises en œuvre avec Jérôme. Aujourd'hui, j'en souris encore ! Mes sincères remerciements à Gilles Dujardin, qui m'a toujours fait confiance et offert la possibilité d'être autonome, malgré mes capacités en synthèse organique un peu rouillées au départ. Grâce à ses conseils, j'ai beaucoup appris et j'ai découvert que j'aime également la chimie organique ! Au long de ces trois ans, j'ai partagé le bureau avec Jérôme Lhoste, mon encadrant mais surtout un véritable ami ! Avec lui, j'ai appris tellement de choses, de la synthèse à la résolution de structures. Nous avons aussi partagé de nombreux moments hilarants, les chansons (j'ai toujours en tête « avec une orange tout s'arrange », les pauses-café, les blagues, les soirées... Merci pour tout !

Je remercie Clément Sanchez, Professeur au Collège de France, d'avoir accepté de présider mon jury. Je tiens également à remercier Nathalie Audebrand, Professeur à l'Université de Rennes, et Emmanuel Magnier, Chargé de Recherche à l'Université de Versailles, qui ont accepté d'évaluer ce travail.

Lorsque j'ai commencé cette thèse je me disais que la cristallographie était une matière dure et difficile à comprendre. Grâce à Annie Ribaud, ma perception dans ce domaine a bien changé. Je la remercie particulièrement pour ses cours de cristallographie, ses documents et aussi de m'avoir réconforté dans les moments les plus durs et aidé pour la préparation du pot de thèse (une magnifique fête d'ailleurs !). Mon regard vis-à-vis de la cristallographie et du magnétisme a aussi beaucoup changé avec l'aide de Marc Leblanc, à qui j'adresse mes sincères remerciements pour tout le temps passé à corriger mon travail mais aussi pour tous ses cours avec tellement de pédagogie et ses nombreux conseils. Ma thèse étant pluridisciplinaire, j'ai eu aussi l'opportunité de découvrir d'autres domaines et d'interagir avec plusieurs membres de l'IMMM. Je remercie Arnaud Martel pour son aide en synthèse organique qui m'a permis d'apprendre tant de nouvelles choses ; à Fabien Boeda, pour son aide sur les couplages de Suzuki. Je souhaite également remercier Jean-Marc Grenèche, avec qui j'ai découvert la spectrométrie Mössbauer ; merci pour toutes les mesures et son appui dans la compréhension de cette technique complexe mais passionnante.

Le travail au laboratoire n'est jamais possible sans les nombreuses personnes qui sont quotidiennement présents pour assurer le bon fonctionnement des laboratoires. Toute ma

## *Remerciements*

reconnaissance à Cyrille Galven pour les manipulations mais aussi pour les fou-rires hors laboratoire (c'est lui l'inventeur de l'expression "yeux V&B"). Je remercie aussi Frédérique Legros ; ses précieux conseils ont été bien utiles, toujours accompagnés d'un sourire et d'un mot gentil. Sans oublier Amélie Durant pour la RMN et Anne-Marie Mercier, toutes les deux toujours gentilles et prêtes à me donner un coup de main avec un sourire. Je souhaite également remercier Hahn et Marine, qui ont fait leur stage de Master au sein de l'équipe et qui ont beaucoup contribué à l'avancée de mon travail.

La thèse a aussi été un moment de grande découverte, pendant ces trois ans avec une mission d'enseignement que j'ai beaucoup aimée. Je remercie particulièrement Christophe Legein, Maud Barré et Brigitte Boulard pour tous leurs conseils et leur aide à la préparation des cours. Un grand merci aussi à Yohann et Christelle, toujours présents pendant des séances TP pour régler tous les pépins ! Pendant la thèse, j'ai eu aussi l'opportunité de faire un séjour à St Andrews en Ecosse. Je souhaite remercier Philip Lightfoot de m'avoir reçu dans son équipe mais aussi Irène Munao, Cameron Black et Lucy Clark pour l'aide aux expériences. Ce séjour restera mémorable pour moi.

La vie au Mans n'aurait pas été aussi parfaite sans mes amis et collègues. J'adresse ma gratitude à tous les membres des équipes OF et MSO pour les bons moments, en particulier Marie-Pierre et Françoise, qui ont toujours mis de la bonne humeur durant les pauses du midi. Et si la vie au labo fut agréable, elle l'a été encore plus grâce à mes amis de tous les moments : Nicolas mon binôme du 55, ami de soirées de travail et de matins de marché, merci pour tous les conseils mais aussi pour tous les moments d'amitié ! Amandine dont les encouragements ont été super efficaces, merci de m'avoir consolé mais surtout pour tous les moments lush, blanche et sauss ; Ana, avec son esprit ibérique, toujours souriante et prête pour une bonne fiesta ; Johann, mon frère de thèse, comme moi, grand appréciateur de petits plaisirs culinaires ; Kenza et Héloïse, avec qui j'ai passé des super moments à tenter de monter l'association ; Marjorie et Clément, toujours préoccupés avec moi pour le déjeuner ; Laurent, qui adore la cristallo mais aussi les bonnes fêtes ! Aussi un grand merci à Lou, toujours heureuse, rigolote et avec un petit mot d'encouragement ! Aisha, mon ami du team UMPC, grâce à qui j'ai eu l'accès à nombreuses publications ; Sans oublier Olfa, Dan et Alla, mes collègues doctorantes de OF.

Tout cela n'aurait jamais été réalisable sans ma famille qui m'a toujours encouragé à faire mon mieux. Mes sœurs Pamela et Sara qui m'ont toujours admiré ; Rodrigo mon ami et frère depuis la maternelle ; Mon père Jaime toujours soucieux de comprendre ce que je fais ; ma tante Cristina, ma grande inspiratrice et à qui j'ai toujours souhaité ressembler ; Yahia mon Zinho, qui, depuis longtemps, est là pour les sourires mais aussi pour les moments de mauvaise humeur, toujours encourageant et croyant dans mes superpouvoirs ; mais surtout ma maman Luisa, sans toi maman, sans ton admiration, sans tes encouragements, tes efforts, je ne serais jamais arrivée ici... Merci de m'avoir appris notre phrase : Nunca se desiste !





# Notations

- Le point est utilisé comme séparateur décimal.
- Convention pour l'écriture des formulations des composés :  $[A]^{n+} \cdot (M_i X_i)^{n-} \cdot x \text{Solv}$  (les points sont ajoutés pour séparer les entités chargées de la charpente et le contenu des cavités).
- L'abréviation des molécules organique est en italiques.
- Dans le cas d'un composé à cations métalliques multiples, l'ordre des cations est donné selon l'ordre des degrés d'oxydation.
- Les vecteurs de base sont en italique.
- Les projections de structures ont été réalisées avec le logiciel Diamond (v3.2k) en attribuant à chaque type d'atome les couleurs définies au tableau suivant :

<b>zinc</b>	<b>fer</b>	<b>fluor</b>	<b>carbone</b>	<b>azote</b>	<b>oxygène</b>	<b>hydrogène</b>
bleu clair	vert olive	vert	gris	bleu foncé	rouge	blanc

- Les environnements octaédriques du fer(II) et du fer(III) sont représentés en jaune et vert respectivement, ceux du zinc en bleu.
- Les déterminations structurales sont explicitées et suivies des données cristallographiques. Les positions atomiques et les distances interatomiques des molécules organiques sont mises en annexes.

# Abréviations des ligands et solvants

Les noms des molécules sont donnés sous leurs formes neutre ou chargée.

<i>adp</i>	acide adipique
<i>bpy</i> ou <i>bipy</i>	2,2'-bipyridine
<i>bta</i>	bis(5-tetrazolyl)amine
<i>btc</i>	benzenetricarboxylate
BTT	1,3,5-benzene-tris-tétrazolate
DEC	diéthyle-carbonate
DEF	diethylformamide
DMA	diméthylamine
DMF	diméthylformamide (N,N-diméthylformamide)
DMSO	diméthylsulfoxyde
<i>dppf</i>	1,1'-bis(diphenylphosphino)ferrocene
EC	éthyle-carbonate
$H_2adt$	9,10-ditétrazole-anthracène
$H_2bdc$	acide 1,4-benzenedicarboxylique
$H_2bdt$	1,4-benzeneditétrazole
$H_2dbdt$ ou $H_2bpdt$	4,4'-dibenzeneditétrazole
$H_2dobdc$	acide 1,4-dioxido-2,5-benzenedicarboxylique
$H_2hfipbb$	4,4'-(hexafluoroisopropyl idene)-bis(benzoic acid)
$H_3btt$	1,3,5-benzene-tris-tétrazole
$H_3tpb$ -3TZ	1,3,5-tri-p-(tétrazol-5-yl)phenyl-benzene
$H_3tpt$ -3TZ	2,4,6-tri-p-(tétrazol-5-yl)phenyl-s-triazine
$H_4dobdc$	acide 1,4-dioxido-2,5-benzenedicarboxylique
$H_4tppm$	tetrakis-tétrazole-phényléméthane
$Ham_2taz$	3,5-diamino-1,2,4-triazole
$Hamtaz$	3-amino-1,2,4-triazole
$Hamtetraz$	5-aminotétrazole
$Hdma$	diméthylammonium
$Hdmtz$	3,5-diméthyltriazole
$Hgua$	guanidinium
$Hdmtz$	3,5-diméthyl-1H-1,2,4-triazole
$Him$	imidazole
$Hmim$	2-méthylimidazole
$Hpz$	pyrazole
$Htaz$	triazole
$Htaz$	1H-1,2,4-triazole ou 1H-1,2,3-triazole
$Htetraz$	1H-tétrazole
MeCN	acétonitrile
MeOH	méthanol
PEG	polyéthylène glycol
ox	oxalate
<i>pbpy</i>	(4-pyriyl)propane-N,N'
<i>pyz</i>	pyrazine ou 1,4-diazabenzène
TBAF	fluorure de tétrabutylammonium
TMS- $N_3$	azoture de triméthylsilyle
3-mepy	3-méthylpyridine
4,4'- <i>bpy</i> ou 4,4'- <i>bipy</i>	4,4'-bipyridine

# Sigles

ATG : Analyse Thermo Gravimétrique

BioMOF : Metal-Organic Framework pour applications biologiques et médicales

BS : Bas spin

CCM : Chromatographie sur Couche Mince

DL<sub>50</sub> : Dose Létale médiane

DOE : Department Of Energy (USA)

EDX : Energy Dispersive X-ray spectrometry ou Analyse dispersive en énergie

eq : équivalent (orga)

FC : Field cooled (refroidi sous champ)

FMOF : Fluorous Metal-Organic Framework

HKUST : Hong Kong University of Science and Technology

HRMS : High Resolution Mass Spectrometry

HS : Haut Spin

ILV : Institut Lavoisier de Versailles

IR : Infra Rouge

IRMOF : ISoReticular Metal-Organic Framework

IUPAC : International Union of Pure and Applied Chemistry

M : concentration molaire

MAF : Metal-Azolate Framework

MEB : Microscopie Electronique à Balayage

MIL : Matériaux de l'Institut Lavoisier

MOF : Metal-Organic Framework

N : normalité

NU : Northwestern University

PC : Polymère de Coordination

PCN : Porous Coordination Networks

PEMFC : Proton Exchange Membrane Fuel Cells

RMN : Résonance Magnétique Nucléaire

SBU : Secondary Building Unit

SOD : Sodalite

UHM : University of Hamburg Materials

ZFC : Zero field cooled (refroidi sans champ)

ZIF : Zeolitic Imidazolate Framework





# INTRODUCTION

Le long périple des solides poreux débute en 1756, lorsque Crönstedt découvre la première zéolithe naturelle, la stilbite.<sup>1</sup> Diverses zéolithes naturelles sont alors mises à jour dans les années suivantes. Toutefois, presque un siècle s'écoulera avant que les remarquables propriétés d'adsorption et de stockage de ces solides poreux soient révélées par Thompson<sup>2</sup> et Friedel.<sup>3</sup> La première zéolithe synthétique fait son apparition à la fin du XIX<sup>ème</sup> siècle mais ce n'est qu'après la découverte des rayons X que sa structure sera décrite. Essentiellement constituée d'aluminium et de silicium en géométrie tétraédrique, sa charpente inorganique périodique contient des cavités dans lesquelles des molécules dites "*template*" sont insérées. La démarche du chimiste de synthèse consiste alors à moduler la nature de ce *template* qui influence l'organisation des éléments inorganiques et, aussi, la dimension des pores. L'application de cette stratégie a permis la découverte de très nombreux solides micro- ( $\varnothing < 20 \text{ \AA}$ ) et méso-poreux ( $20 \text{ \AA} < \varnothing < 500 \text{ \AA}$ ) dont les plus connus sont le MCM-41<sup>4</sup> et le SBA-15.<sup>5</sup>

En 1989, Hoskins et Robson marquent le début de l'ère des hybrides poreux avec la synthèse du  $[\text{Cu}][\text{C}(\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CN})_4](\text{BF}_4)$  qui résulte de l'association d'ions  $(\text{BF}_4)^-$  et de molécules tétraédriques de 4,4',4'',4-tétracyanotétraphénylméthane.<sup>6</sup> Les matériaux hybrides poreux connaissent alors un essor colossal au cours des années qui suivent. Initialement vus comme de curieuses entités de coordination, ils sont vite devenus un des axes de recherche les plus prisés. L'association forte de molécules organiques et d'unités inorganiques au sein d'une même structure ouvre la voie au design de nouvelles architectures cristallines poreuses aux propriétés de plus en plus remarquables. Il faut noter que dans certaines publications, la notion d'hybride de *Classe I* ou *II* est employée. Introduite par C. Sanchez en 1994, elle permet de distinguer deux classes selon la nature de l'interaction qui s'établit entre la partie inorganique et les molécules organiques.<sup>7</sup>

<sup>1</sup> A. F. Crönstedt, Adak. Handl. Stockholm, 1756, **17**, 120-123.

<sup>2</sup> H. S. Thompson, *J. Royal Agric. Soc. Engl.*, 1850, **11**, 68-74.

<sup>3</sup> G. Friedel, *Bull. Soc. Fr. Minéral.*, 1896, **19**, 94-118.

<sup>4</sup> C. T. Kresge, M. E. Leonowicz, W. J. Roth, J. C. Varturi and J. S. Beck, *Nature*, 1992, **359**, 710-712.

<sup>5</sup> D. Zhao, J. Feng, Q. Huo, N. Melosh, G. H. Fredrickson, B. F. Chmelka and G. D. Stucky, *Science*, 1993, **279**, 548-552.

<sup>6</sup> B. F. Hoskins and R. Robson, *J. Am. Chem. Soc.* 1989, **111**, 5962-5964.

<sup>7</sup> C. Sanchez, F. Ribot, *New J. Chemistry*, 1994, **18**, 1007-1047.

Lorsqu'elle est faible, par liaisons hydrogène, ce sont des hybrides de *Classe I*. A l'inverse, la terminologie de *Classe II* s'applique pour définir les composés hybrides dans lesquels des liaisons fortes, de type covalent ou iono-covalent, s'établissent. De ces liaisons fortes résulte fréquemment un squelette tridimensionnel et périodique d'atomes définissant des cavités de formes diverses telles que des cages ou des tunnels, appelées également trous ou pores. Ces cavités, dans lesquelles le stockage de gaz est possible, possèdent aussi une surface interne où des réactions spécifiques peuvent se dérouler. Aujourd'hui, ces solides hybrides de nature organique-inorganique appelés aussi MOF (Metal Organic Framework) représentent une nouvelle génération de matériaux multifonctionnels dont les applications touchent des domaines aussi variés que l'énergie ou la santé.

Le fluor est en général utilisé comme agent de minéralisation en synthèse hydrothermale car il favorise la formation de solides bien cristallisés. Initialement, dédié à la synthèse de composés inorganiques, il a été appliqué avec succès à la préparation de zéolithes puis à l'élaboration de MOFs. Dans certains cas, il a été observé qu'il pouvait aider à la croissance de gros cristaux même dans des solvants non-aqueux. Le fluor peut également orienter la construction d'architectures hybrides et aboutir parfois à des MOFs poreux à très grandes cages. Le meilleur exemple est le MIL-101 avec un atome de fluor dans sa formulation  $(\text{Cr}_3\text{OF}(\text{bdc})_3)$ .<sup>8,9</sup> Il semblerait également que le fluor puisse amplifier l'affinité des réseaux poreux pour certains gaz adsorbés tels que l'hydrogène grâce à des énergies d'interaction plus élevées.<sup>10</sup> Cette hypothèse reste cependant à confirmer car les capacités d'adsorption sont également très dépendantes de facteurs tels que la taille et la surface des pores ou la présence de cations métalliques en environnement insaturé.<sup>9,11,12</sup>

Pour élaborer des fluorures hybrides poreux à porosité variable, l'approche envisagée s'inscrit dans la continuité des travaux déjà développés au sein de l'équipe Fluorures. Initialement axés sur la synthèse de fluorures hybrides à molécules azotées aliphatiques, les travaux se sont orientés récemment vers l'introduction de molécules du type azole ; ces dernières sont capables d'établir plusieurs liaisons fortes N-M simultanément et fournir des angles de liaison équivalents à ceux observés dans les zéolithes. Les noyaux du type tétrazole sont particulièrement intéressants, d'une part grâce à leur nombre élevé d'atomes d'azote donneurs disponibles pour se coordonner au métal mais surtout en raison de leur faible  $\text{pK}_\text{A}$  de déprotonation, s'approchant de celui du couple  $\text{HF}/\text{F}^-$  (3.2). L'objectif de ce travail étant d'accéder à des architectures fluorées à porosité variable, la topologie du ligand organique joue un rôle crucial. De ce fait, divers ligands polytétrazoliques à géométrie étendue ont été élaborés afin d'agir en tant qu'espaceur entre les entités inorganiques.

<sup>8</sup> T. Loiseau and G. Férey, *J. Fluor. Chem.*, 2007, **128**, 413–422.

<sup>9</sup> Z. Hulvey, E. H. L. Falcao, J. Eckert and A. K. Cheetham, *J. Mater. Chem.*, 2009, **19**, 4307–4309.

<sup>10</sup> A. Trewin, G. R. Darling and A. I. Cooper, *New J. Chem.*, 2008, **32**, 17–20.

<sup>11</sup> P. Pachfule and R. Banerjee, *Encycl. Inorg. Bioinorg. Chem.*, 2011, 1–11.

<sup>12</sup> Z. Hulvey, D. A. Sava, J. Eckert and A. K. Cheetham, *Inorg. Chem.*, 2011, **50**, 403–405.

Le résultat de cette étude est rapporté dans ce manuscrit divisé en trois chapitres. Le premier rassemble l'état de l'art des architectures hybrides de type MOF et leurs applications les plus significatives. Il est complété par une revue actuelle de la littérature mettant l'accent sur les polymères de coordination fluorés à ligands azotés. Le deuxième chapitre expose l'exploration de divers systèmes chimiques à noyau tétrazole monocyclique et la caractérisation de nouveaux fluorures hybrides. Enfin, le troisième chapitre concerne en première partie la synthèse organique de ligands à multiples noyaux tétrazoles suivie de leur implication dans l'élaboration de polymères de coordination originaux.



# CHAPITRE I

## Les architectures hybrides de type MOF

Les matériaux hybrides poreux ont connu un tel essor durant ces deux dernières décennies qu'une littérature plus qu'abondante en découle. Ce premier chapitre propose de dresser un historique de cette famille de matériaux labélisés MOF afin de bien placer le cadre de ce travail dans son contexte général.



# 1 - Matériaux hybrides poreux de type MOF

## 1.1 - Le concept MOF et son évolution

La terminologie *Metal-Organic Framework* (MOF) a été introduite pour la première fois par Yaghi en 1995.<sup>1</sup> Elle a été appliquée au composé  $(\text{Cu}(4,4'\text{-bpy})_{1,5})\cdot[\text{NO}_3]\cdot 1.25\text{H}_2\text{O}$  dans lequel les atomes de cuivre, en environnement triangulaire d'atomes d'azote, sont connectés par la 4,4'-bipyridine. Le réseau tridimensionnel est interpénétré (Figure 1 gauche) et dessine des cavités de dimension réduite dans lesquelles des anions nitrate et des molécules d'eau prennent place. La même année, la 4,4'-bipyridine conduit également à un composé de type MOF  $(\text{ZnSiF}_6(4,4'\text{-bpy})_2)\cdot x\text{DMF}$  appelé *Polymère de Coordination* (PC) par les auteurs Subramanian *et al.* dans lequel les atomes de zinc en coordinence octaédrique sont reliés entre eux par des molécules organiques dans le plan (*ab*) et par des anions octaédriques  $(\text{SiF}_6)^{2-}$  dans la troisième direction de l'espace (Figure 1 droite).<sup>2</sup> Ce réseau présente des cavités à section carrée ( $8\times 8\text{ \AA}$ ) dont la porosité représente 50% du volume total.

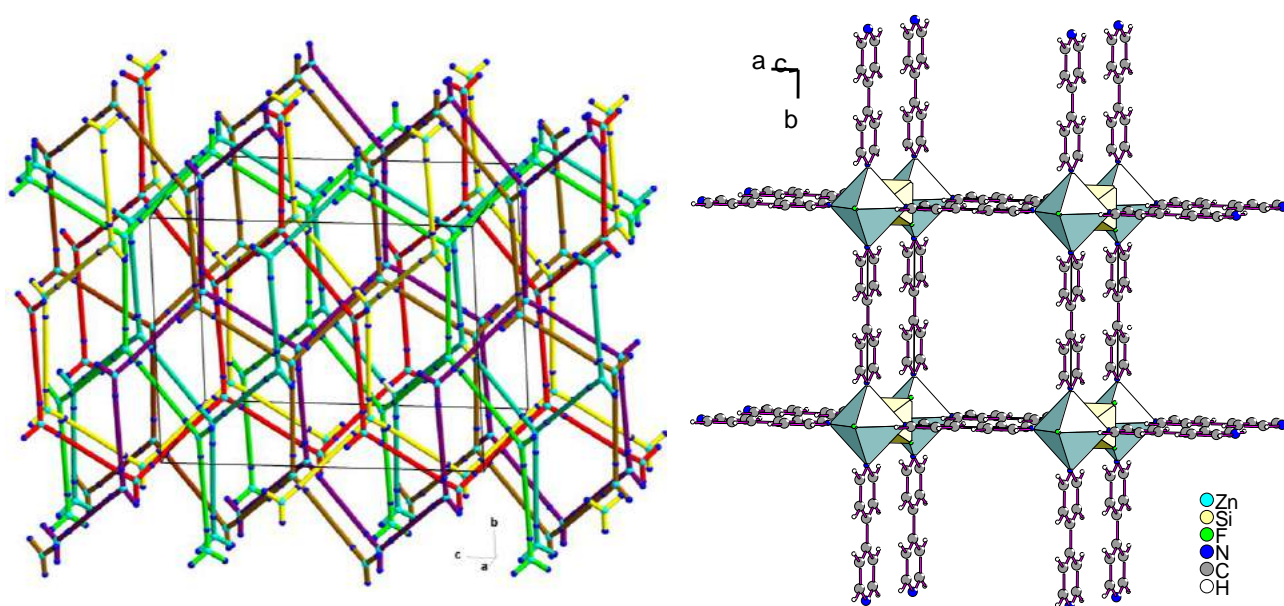


Figure 1 : Structures de  $(\text{Cu}(4,4'\text{-bpy})_{1,5})\cdot[\text{NO}_3]\cdot 1.25\text{H}_2\text{O}$  et  $(\text{ZnSiF}_6(4,4'\text{-bpy})_2)\cdot x\text{DMF}$ . Pour raison de clarté, les molécules dans les cavités sont omises et la molécule organique est schématisée par une liaison entre les deux atomes d'azote pour la phase au Cu.

Si le premier membre MOF à base de cuivre comporte une charpente chargée, le second à base de zinc constitue probablement le premier MOF à charpente neutre et porosité accessible. Cependant, ce n'est qu'en 1997 que Kitagawa *et al.* démontrent les propriétés d'adsorption de ces matériaux lors de l'étude de  $(\text{Co}_2(4,4'\text{-bpy})_3(\text{NO}_3)_4)\cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (Figure 2).<sup>3</sup> Après déshydratation sous vide, la forme anhydre  $\text{Co}_2(4,4'\text{-bpy})_3(\text{NO}_3)_4$  adsorbe à température ambiante des gaz tels que l'azote, le méthane ou l'oxygène.

<sup>1</sup>O. M. Yaghi and H. Li, *J. Am. Chem. Soc.*, 1995, **117**, 10401–10402.

<sup>2</sup>S. Subramanian and M. J. Zaworotko, *Angew. Chemie, Int. Ed.*, 1995, **34**, 2127–2129.

<sup>3</sup>M. Kondo, T. Yoshitomi, S. Kenji, H. Matsuzaka and S. Kitagawa, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 1997, **36**, 1725–1727.



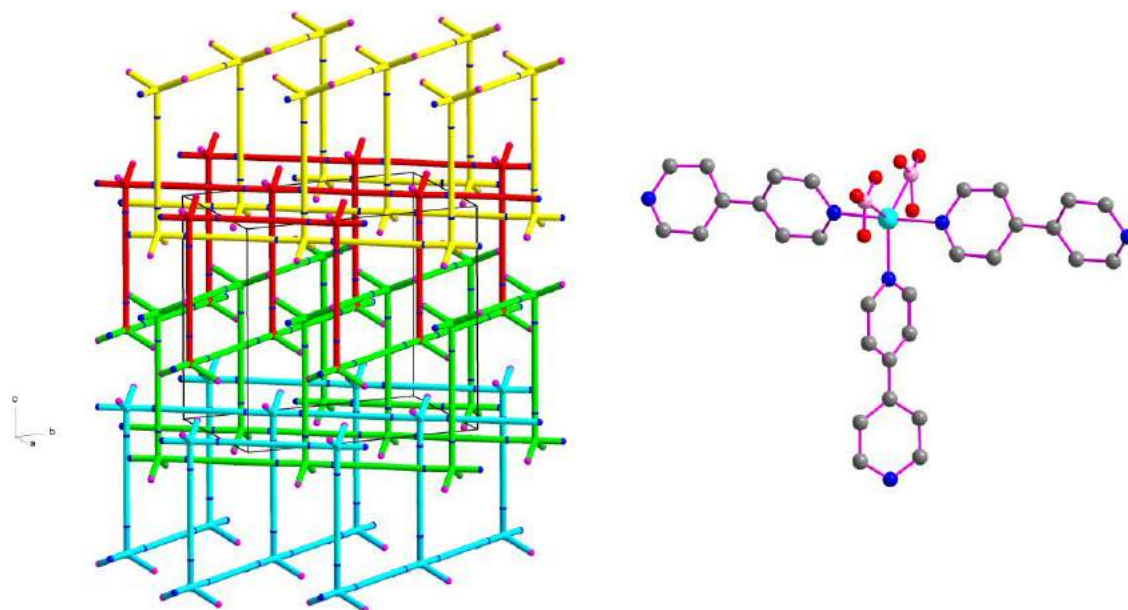


Figure 2 : Structure de  $(Co_2(4,4'-bpy)_3(NO_3)_4) \cdot 4H_2O$  avec les cavités vides. Les atomes d'azote des groupements  $NO_3^-$  sont en rose (gauche). La molécule organique est schématisée par une liaison entre les deux atomes d'azote. Représentation de la sphère de coordination du cobalt (droite).

Au même moment, le groupe de Yaghi oriente ses recherches vers la synthèse de nouvelles architectures cristallines en incorporant des ligands à fonction carboxylate.<sup>4</sup> Ce type de ligands présente l'avantage d'établir plusieurs liaisons avec le centre métallique (multidentate) conférant à la structure une plus grande rigidité. Leur utilisation marque le départ d'une époque très productive en termes de nouvelles structures de type MOF. En 2009, l'équipe de Yaghi propose qu'une distinction soit faite entre un PC et un composé de type MOF.<sup>5</sup> Ces auteurs considèrent que la terminologie MOF doit désigner un composé à charpente neutre alors qu'un PC doit plutôt qualifier

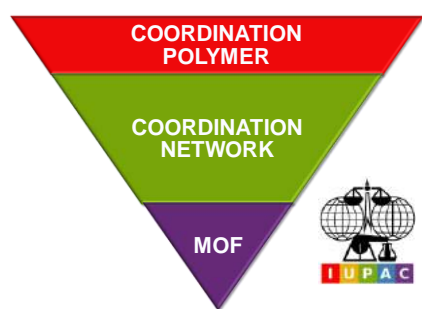


Figure 3 : Du polymère de coordination au MOF (IUPAC)

une structure comportant un squelette chargé. Ce désaccord sur la façon de nommer les différents composés hybrides aboutit à un manque de clarté quant à l'utilisation de l'acronyme MOF. C'est pourquoi en 2012, l'IUPAC lance un groupe de travail afin de clarifier l'usage de la terminologie MOF.<sup>6</sup> Le rapport, publié un an plus tard, définit maintenant sans ambiguïté que la terminologie *Polymère de Coordination* est une terminologie large qui inclut les composés à base d'entités de coordination pouvant se répéter dans une, deux ou trois directions de l'espace; il est noté que le PC n'est pas forcément cristallin.

Ensuite, une sous-catégorie intermédiaire appelée *Réseau de Coordination (RC)* se distingue avec cette fois-ci un développement de la dimensionnalité grâce à l'établissement de liaisons fortes entre les entités dans une, deux ou trois directions de l'espace. Si le réseau de coordination

<sup>4</sup> O. M. Yaghi, G. Li and H. Li, *Nature*, 1995, **378**, 703–705.

<sup>5</sup> D. J. Tranchemontagne, J. L. Mendoza-Cortés, M. O'Keeffe and O. M. Yaghi, *Chem. Soc. Rev.*, 2009, **38**, 1257–1283.

<sup>6</sup> S. R. Batten, N. R. Champness, X.-M. Chen, J. Garcia-Martinez, S. Kitagawa, L. Öhrström, M. O'Keeffe, M. P. Suh and J. Reedijk, *CrystEngComm*, 2012, **14**, 3001–3004.

présente une éventuelle porosité, la terminologie *Metal-Organic Framework* peut être alors employée.<sup>7</sup> Il est important de noter qu'un MOF n'est pas impérativement tridimensionnel, il existe des cas de structures bidimensionnelles présentant une porosité potentielle.<sup>8</sup> La schématique de la Figure 3 résume l'évolution des différentes catégories.

## 1.2 - Des SBUs aux super-cages poreuses : la chimie d'assemblage

Le nombre non quantifiable de ligands organiques à disposition, associé à une grande variété de centres métalliques disponibles, conduit à une multitude de MOFs dont la porosité peut être remarquable. Pour décrire de manière simplifiée les édifices structuraux de ces composés, la notion de *Secondary Building Unit* (SBU) a été introduite. Elle repose sur le fait que les entités inorganiques et les ligands organiques sont assimilables à des briques de construction (SBUs) à l'échelle moléculaire. Elles sont obtenues en considérant uniquement les points d'extension des polyèdres de coordination et des molécules organiques (Figure 4).<sup>9</sup> Le résultat conduit à des figures géométriques simples qui permettent de décrire plus facilement les réseaux cristallins et parfois même de prévoir la topologie de futurs MOFs. A ce jour, un grand nombre de SBUs sont décrites.<sup>5</sup>

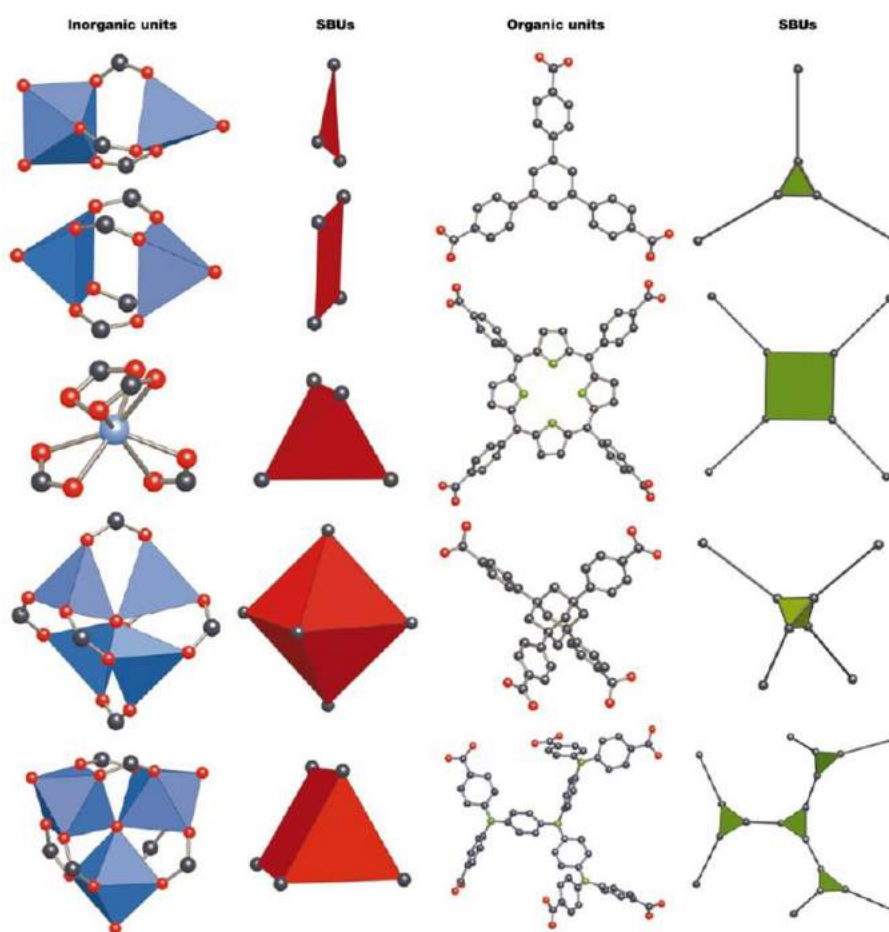


Figure 4 : Représentation simplifiée des SBUs inorganiques et organiques (figure extraite de 9).

<sup>7</sup> S. R. Batten, N. R. Champness, X.-M. Chen, J. Garcia-Martinez, S. Kitagawa, L. Öhrström, M. O'Keeffe, M. Paik Suh and J. Reedijk, *Pure Appl. Chem.*, 2013, **85**, 1715–1724.

<sup>8</sup> S. Kitagawa, M. Munakata and T. Tanimura, *Inorg. Chem.*, 1992, **31**, 1714–1717.

<sup>9</sup> O.M. Yaghi, M. O'Keeffe, N.W. Ockwig, H.K. Chae, M. Eddaoudi and J. Kim, *Nature*, 2003, **423**, 705-714.

Au début des années 2000, le groupe de Yaghi<sup>10</sup> a eu l'idée d'accroître la taille des cavités par assemblage d'un même SBU avec des ligands organiques de plus en plus longs. Cette stratégie de développement appelée chimie d'échelle a mené à une nouvelle série de composés *IsoReticular Metal-Organic Frameworks* ou IRMOFs (Figure 5 gauche, centre). Si cette stratégie s'est avérée très fructueuse, elle a tout de même montré ses limites. En effet, au delà d'une certaine longueur de chaîne organique, des réseaux interpénétrés apparaissent (Figure 5 droite). En effet, lorsque la taille des pores devient importante, l'espace disponible au sein de la structure permet la croissance d'un second réseau identique au premier. Outre une porosité réduite, les deux sous-réseaux non liés chimiquement demeurent inséparables sans briser de liaisons.

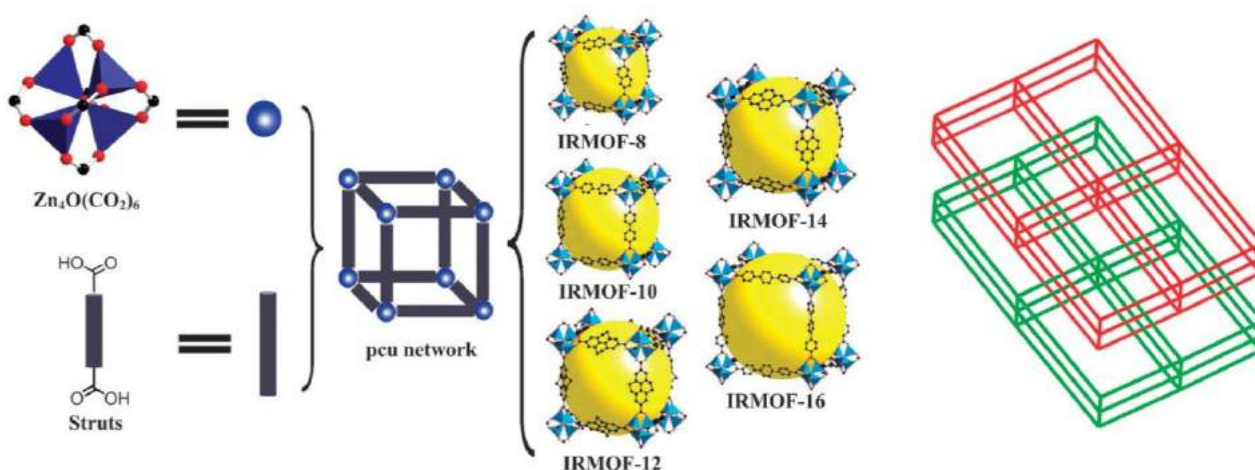


Figure 5 : Représentation des structures de la série des IRMOFs (gauche, centre). Représentation schématique de l'interpénétration de deux réseaux (droite) (figures extraites de<sup>11</sup>).

### 1.3 - Matériaux références

Durant ces vingt dernières années, plusieurs grandes familles de solides poreux ont vu le jour. Le plus souvent, des acronymes, suivis d'un numéro indicatif d'un ordre chronologique, désignent l'équipe conceptrice des matériaux. Afin de limiter la liste des MOFs aux plus connus, seules quatre des plus remarquables architectures en termes de porosité et de propriétés seront présentées ici.

#### 1.3.1 - MOF-5

$Zn_4O(bdc)_3$  nommé MOF-5 découvert par Yaghi en 1999 est l'un des MOFs les plus étudiés.<sup>12</sup> Cette structure cubique ( $Fm\bar{3}m$ ) tridimensionnelle résulte de la connexion de tétramères de zinc [ $Zn_4O(CO_2)_6$ ] par des ions téréphtalate ( $bdc$ )<sup>2-</sup> (Figure 6). Ce tétramère de zinc, bâti à partir de quatre tétraèdres  $ZnO_4$  partageant un sommet oxygéné commun, peut être assimilé à un SBU octaédrique dont les sommets correspondent aux 6 atomes de carbone des fonctions carboxylate. La structure se résume alors à un réseau cubique primitif dans lequel chaque nœud est occupé

<sup>10</sup> M. Eddaoudi, J. Kim, N. Rosi, D. Vodak, J. Wachter, M. O'Keeffe and O. M. Yaghi, *Science*, 2002, **295**, 469–472.

<sup>11</sup> W. Xuan, C. Zhu, Y. Liu and Y. Cui, *Chem. Soc. Rev.*, 2012, **41**, 1677–1695.

<sup>12</sup> H. Li, M. Eddaoudi, M. O'Keeffe and O. M. Yaghi, *Nature*, 1999, **402**, 276–279.

par un octaèdre (Figure 6 droite). La grande stabilité de ce composé ainsi que la possibilité de fonctionnalisation des ligands font de cette structure une référence pour diverses applications telles que l'adsorption de gaz (voir paragraphe 1.4 -).

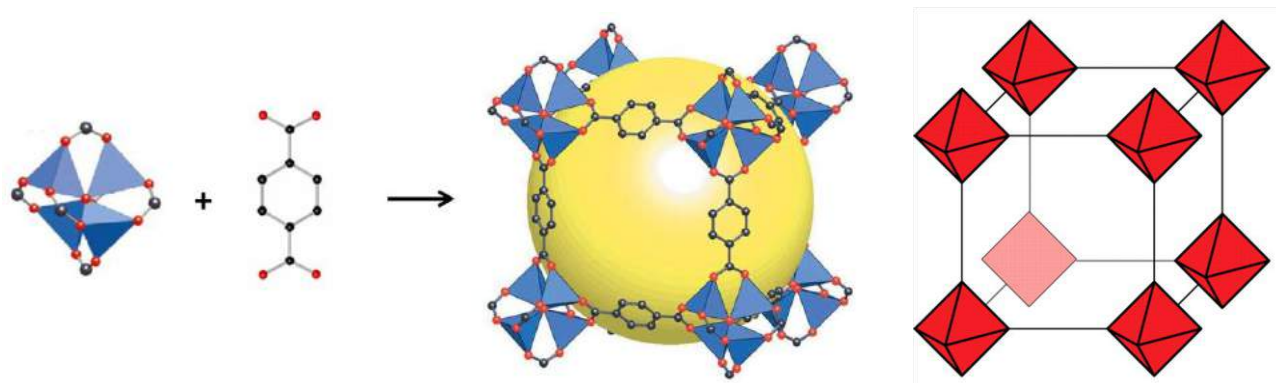


Figure 6 : Représentation de la structure du MOF-5 (figure extraite de <sup>12</sup>).

### 1.3.2 - Les MILs

Les Matériaux de l'Institut Lavoisier, ou MILs, constituent actuellement l'une des plus grandes classes de matériaux hybrides. Cette famille de MOFs, d'une grande diversité structurale, développe des édifices cristallins dans lesquels différents cations métalliques tels que le fer (MIL-88),<sup>13</sup> le chrome (MIL-100),<sup>14</sup> l'aluminium (MIL-53)<sup>15</sup> ou le vanadium (MIL-47),<sup>16</sup> sont incorporés. Pour certains, comme le MIL-100, les isotypes au chrome, au fer ou à l'aluminium, sont obtenus.

#### 1.3.2.1 - MIL-53

Le téréphtalate de chrome(III) ou MIL-53(Cr), premier membre d'une série de phases isotypes, présente une structure tridimensionnelle poreuse construite à partir d'octaèdres  $\text{Cr}^{\text{III}}\text{O}_4(\text{OH})_2$  et d'anions téréphtalate.<sup>17</sup> Les octaèdres s'associent par des sommets  $\mu_2\text{-OH}$  communs pour former des chaînes linéaires. La liaison entre les chaînes s'établit par les ions benzenedicarboxylate en position *trans* par rapport aux groupements hydroxyle et chaque fonction carboxylate connecte deux atomes de chrome adjacents. Le réseau organique-inorganique 3D comporte des cavités monodimensionnelles de section losange dans lesquelles se trouvent des molécules de solvant et d'acide téréphtalique (Figure 7). Outre une porosité significative (50%), cet édifice présente une flexibilité qui conduit à des phénomènes d'expansion-contraction réversibles sous l'effet d'un stimulus.<sup>18</sup> Ces mouvements impliquent des déplacements atomiques importants, de 5 à 10 Å, sans rupture de liaisons, et à des variations de volume qui peuvent atteindre 40% du volume total sans perte de cristallinité. Ce mime de la respiration est permis grâce à l'axe O-O de

<sup>13</sup> C. Serre, F. Millange, S. Surblé and G. Férey, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 2004, **43**, 6285–6289.

<sup>14</sup> G. Férey, C. Serre, C. Mellot-Draznieks, F. Millange, S. Surblé, J. Dutour and I. Margiolaki, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 2004, **43**, 6296–6301.

<sup>15</sup> T. Loiseau, C. Serre, C. Huguenard, G. Fink, F. Taulelle, M. Henry, T. Bataille and G. Férey, *Chem. - A Eur. J.*, 2004, **10**, 1373–1382.

<sup>16</sup> K. Barthelet, J. Marrot, D. Riou and G. Férey, *Angew. Chemie - Int. Ed.*, 2002, **41**, 281–284.

<sup>17</sup> F. Millange, C. Serre and G. Férey, *Chem. Commun.*, 2002, 822–823.

<sup>18</sup> C. Serre, F. Millange, C. Thouvenot, M. Nogue and D. Louër, *J. Am. Chem. Soc.*, 2002, **124**, 13519–13526.



la fonction carboxylate qui joue le rôle de rotule. Il faut noter que pour le MIL-88(Cr), une variation de volume sans précédent, supérieure à 300% est observée.<sup>19</sup> La substitution du chrome (III) par d'autres éléments trivalents comme  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  ou  $\text{Ga}^{3+}$  conduit aux phases isotopes<sup>15,20</sup> dont les plus connues sont les matériaux MIL-53(Fe) et MIL-53(Al), ce dernier étant commercialisé par BASF sous le nom de Basolite® A100. Evidemment, cette respiration de la structure ne peut se faire que s'il existe une porosité. Toutefois, il faut garder à l'esprit que ce phénomène est aussi influencé par d'autres facteurs tels que la dimensionnalité du réseau organique-inorganique, celle du sous-réseau inorganique ou encore la nature des différents constituants du réseau (Figure 7).<sup>21</sup> La fonctionnalisation des ligands organiques qui bâtissent le réseau est également un paramètre important dans l'interaction structure-molécule hôte et dans la dynamique du réseau.<sup>22,23</sup> La capacité de respiration et d'adsorption sélective de ces structures flexibles s'avère être de première importance pour des applications en adsorption sélective ou pour la vectorisation de molécules bioactives (Figure 7).

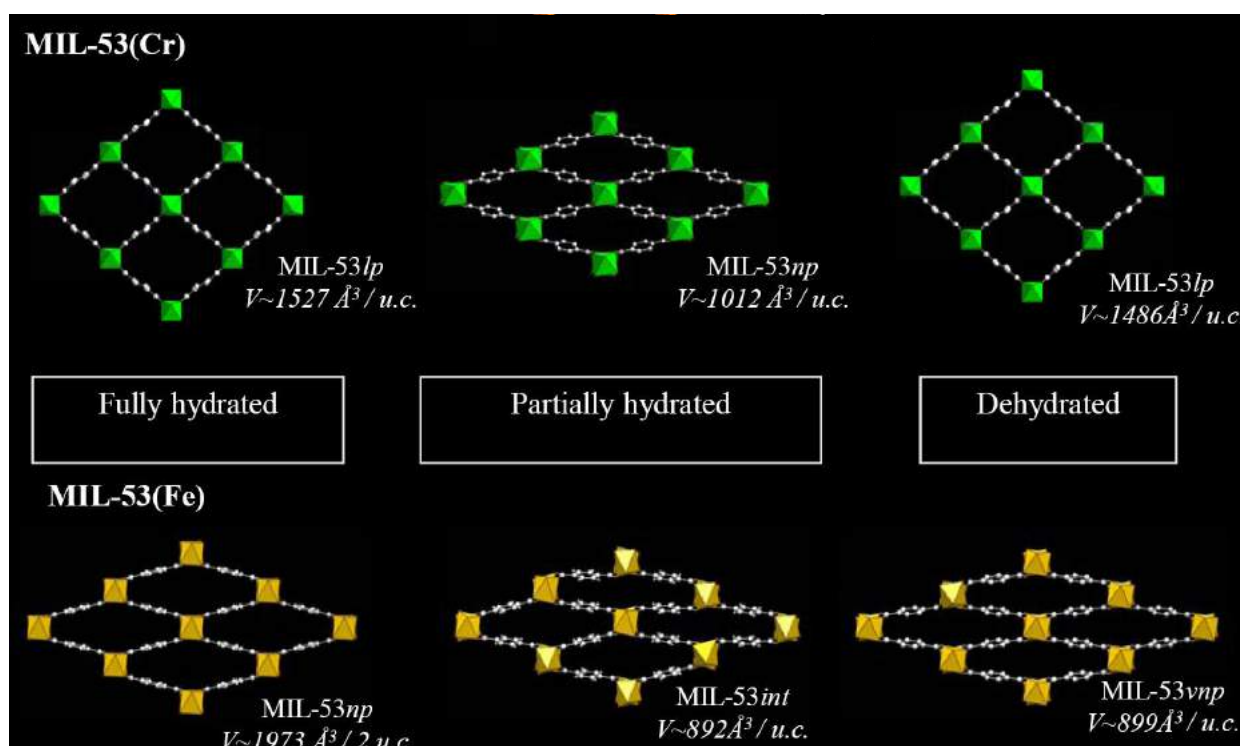


Figure 7 : Comparaison du mouvement de respiration du MIL-53(Cr) et du MIL-53(Fe) (figure extraite de <sup>24</sup>).

### 1.3.2.2 - MIL-100 et MIL-101

Dans la catégorie des solides mésoporeux, dont le diamètre des pores est compris entre 20 et 500 Å, se trouvent le MIL-100 ( $\text{Cr}_3\text{F}(\text{H}_2\text{O})_2\text{O}(\text{C}_6\text{H}_3(\text{CO}_2)_3)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ )<sup>14</sup> et le MIL-101

<sup>19</sup> C. Mellot-Draznieks, C. Serre, S. Surble, N. Audebrand and G. Férey, *J. Am. Chem. Soc.*, 2005, **127**, 16273–16278.

<sup>20</sup> M. Vougo-Zanda, J. Huang, E. Anokhina, X. Wang and A. J. Jacobson, *Inorg. Chem.*, 2008, **47**, 11535–11542.

<sup>21</sup> G. Férey and C. Serre, *Chem. Soc. Rev.*, 2009, **38**, 1380–1399.

<sup>22</sup> T. Devic, P. Horcajada, C. Serre, F. Salles, G. Maurin, B. Moulin, D. Heurtaux, G. Clet, A. Vimont, J. M. Grenèche, B. Le Ouay, F. Moreau, E. Magnier, Y. Filinchuk, J. Marrot, J. C. Lavalley, M. Daturi and G. Férey, *J. Am. Chem. Soc.*, 2010, **132**, 1127–1136.

<sup>23</sup> P. Horcajada, F. Salles, S. Wuttke, T. Devic, D. Heurtaux, G. Maurin, A. Vimont, M. Daturi, O. David, E. Magnier, N. Stock, Y. Filinchuk, D. Popov, C. Riekel and C. Serre, *J. Am. Chem. Soc.*, 2011, **133**, 17839–17847.

<sup>24</sup> S. Devautour-Vinot, G. Maurin, F. Henn, C. Serre, T. Devic and G. Férey, *Chem. Comm.*, 2009, **19**, 2733–2735.

$(\text{Cr}_3\text{F}(\text{H}_2\text{O})_2\text{O}(\text{C}_6\text{H}_4(\text{CO}_2)_2)_3) \cdot n\text{H}_2\text{O}$ <sup>25</sup>. Contrairement au MIL-53, les structures de ces deux nouveaux MOFs ont été tout d'abord prédites par application d'un programme de simulation structurale puis isolées grâce à la maîtrise de la chimie des clusters d'octaèdres.<sup>26</sup> En effet, les volumes de maille atteints par ces deux MOFs, 380000 Å<sup>3</sup> (MIL-100) et 702000 Å<sup>3</sup> (MIL-101), sont tels qu'en l'absence de monocristal et compte tenu des limitations de la diffraction sur poudre, seule cette combinaison de la chimie et d'un outil de simulation a permis la détermination des structures. Si les entités inorganiques sont identiques dans les deux cas, à savoir des trimères de chrome  $[\text{Cr}(\mu_3\text{-O})]$  en environnement octaédrique, les deux phases diffèrent par les molécules organiques engagées, l'acide trimésique dans le MIL-100 et l'acide téréphthalique dans le MIL-101 (Figure 8).

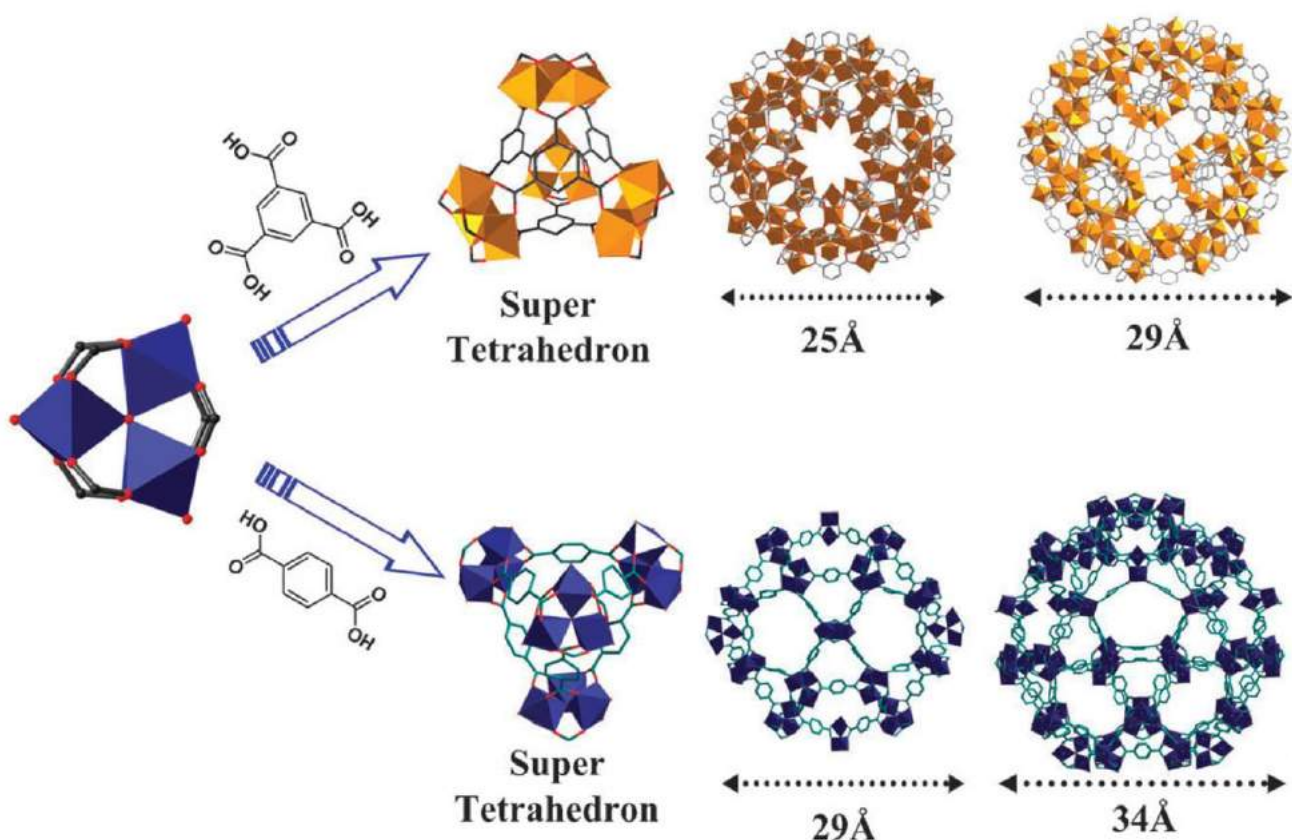


Figure 8 : Représentation schématique des SBUs et super-SBUs du MIL-100 (haut) et du MIL-101 (bas) (figure extraite de <sup>11</sup>).

L'association des unités inorganiques et des ligands organiques conduit à des super-tétraèdres, sortes de super-SBUs, dont la condensation par sommets génère des cavités immenses et sans précédent, de diamètres allant de 25 à 34 Å. Cette incroyable porosité confère à ces matériaux des propriétés remarquables dans l'adsorption de gaz, la catalyse ou la vectorisation de médicaments.<sup>27,28</sup>

<sup>25</sup>G. Férey, C. Mellot-Draznieks, C. Serre, F. Millange, J. Dutour, S. Surblé and I. Margiolaki, *Science*, 2005, **309**, 2040–2042.

<sup>26</sup>C. Mellot-Draznieks, J. Dutour and G. Férey, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 2004, **43**, 6290–6296.

<sup>27</sup>M. Latroche, S. Surblé, C. Serre, C. Mellot-Draznieks, P. L. Llewellyn, J.-H. Lee, J.-S. Chang, S. H. Jung and G. Férey, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 2006, **45**, 8227–8231.

<sup>28</sup>D.-Y. Hong, Y. K. Hwang, C. Serre, G. Férey and J.-S. Chang, *Adv. Funct. Mater.*, 2009, **19**, 1537–1552.

### 1.3.3 - HKUST-1

Le HKUST-1 de formulation  $(\text{Cu}_3(\text{btc})_2(\text{H}_2\text{O})_3)$  fait partie des composés les plus décrits dans la littérature. Synthétisé pour la première fois en 1999 par l'équipe de Williams,<sup>29</sup> ce composé a également été appelé MOF-199 et Cu-BTC ; il est commercialisé par Aldrich sous le nom Basolite™ C300. Sa structure peut se décrire à l'image de celle des MIL-100 et MIL-101, à l'aide de super-SBUs octaédriques connectées par sommets dans un arrangement cubique primitif. Ces super-octaèdres résultent de l'association de 6 SBUs de type *paddle-wheels* de cuivre et de quatre SBUs trigonales à base de ligands trimésates (Figure 9). Chaque atome de cuivre occupe un espace pyramidal oxygéné à base carrée avec une molécule d'eau au sommet. La labilité des molécules d'eau conduit à des sites insaturés de cuivre qui confèrent au HKUST-1 des propriétés exceptionnelles aussi bien dans le domaine de la catalyse, de l'adsorption que de la séparation de gaz.<sup>30,31</sup>

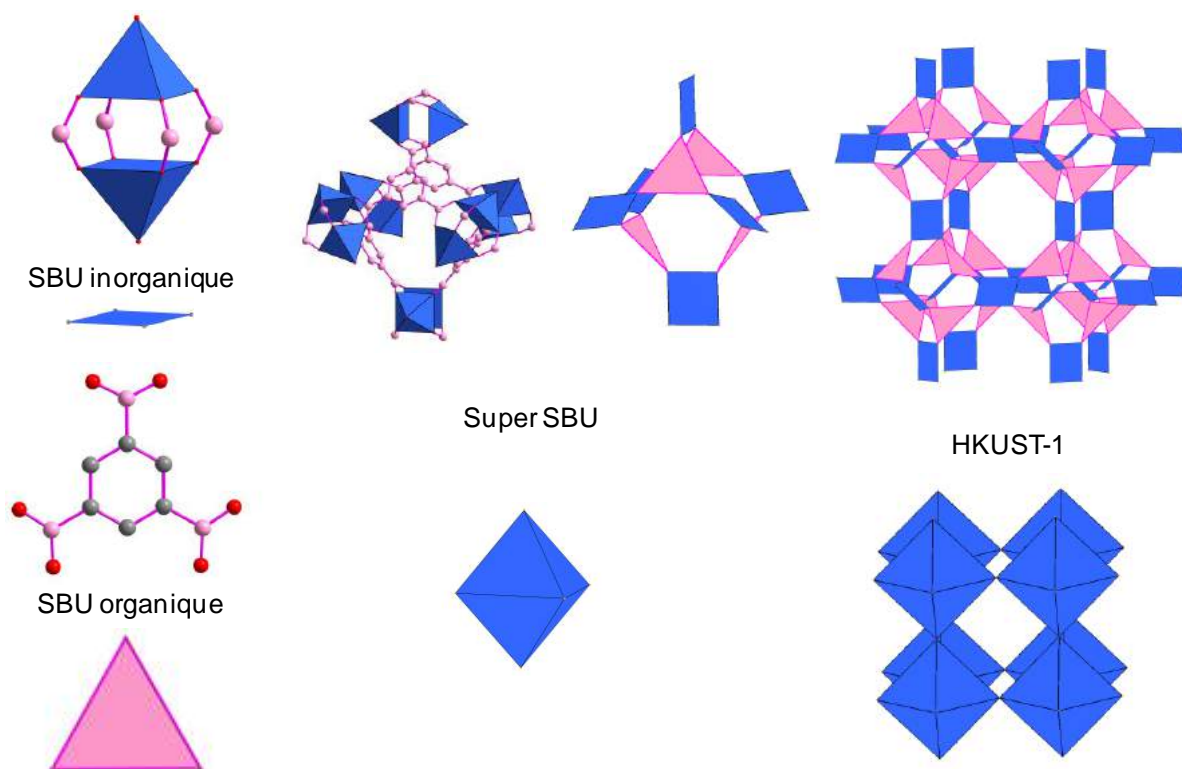


Figure 9 : Description de la structure de HKUST-1 sur la base des 2 types de super-SBUs. Les atomes de carbone des groupements carboxylates sont en rose.

## 1.4 - Les remarquables propriétés des MOFs

La richesse structurale des architectures cristallines des MOFs associée à des porosités graduelles voire variables au sein d'un même édifice offre de réelles perspectives d'applications. Les propriétés décrites dans cette partie se limitent à l'adsorption, l'électrochimie, la catalyse et le magnétisme.

<sup>29</sup>S. S.-Y. Chui, S. M.-F. Lo, J. P. H. Charmant, A. Guy Orpen, and I. D. Williams, *Science*, 1999, **283**, 1148–1150.

<sup>30</sup>J. Lee, O. K. Farha, J. Roberts, K. A. Scheidt, S. T. Nguyen and J. T. Hupp, *Chem. Soc. Rev.*, 2009, **38**, 1450–1459.

<sup>31</sup>S. Qiu, M. Xue and G. Zhu, *Chem. Soc. Rev.*, 2014, **43**, 6116–6140.

### 1.4.1 - Propriétés d'adsorption

#### 1.4.1.1 - Adsorption et purification de gaz

##### 1.4.1.1.1 - Adsorption d'hydrogène

Le dihydrogène  $H_2$  appelé couramment hydrogène est un des vecteurs énergétiques du futur qui s'inscrit parfaitement dans le cadre des neuf défis sociétaux de la stratégie nationale de développement durable.<sup>32</sup> Compte tenu de son haut pouvoir énergétique,  $120 \text{ MJ.kg}^{-1}$  contre  $45 \text{ MJ.kg}^{-1}$  pour le pétrole, l'hydrogène  $H_2$  est considéré actuellement comme le plus sérieux des candidats en tant que combustible du futur. Abondant sur terre sous forme combinée seulement (l'eau en étant le premier réservoir), il est nécessaire tout d'abord de le produire. Outre la classique électrolyse de l'eau, d'autres méthodes de production existent : des moins recommandables à partir d'hydrocarbures aux plus originales comme la décomposition de substrats organiques ou la voie biochimique à partir d'algues. Si la production à grand échelle est presque une réalité, son stockage en toute sécurité demeure un vrai défi. Le Department of Energy (DOE US) a fixé les exigences actuelles et futures en termes de stockage d'hydrogène (Tableau 1).

Tableau 1 : Exigences fixées par le DOE pour le stockage d'hydrogène.<sup>33</sup>

	2010	2015	Objectif ultime
<b>Capacité gravimétrique (<math>\text{kg } H_2/\text{kg syst.}</math>)</b>	0.045	0.055	0.075
<b>Capacité volumétrique (<math>\text{kg } H_2/\text{L syst.}</math>)</b>	0.028	0.040	0.070
<b>Température min./max. (<math>^{\circ}\text{C}</math>)</b>	-40/85	-40/85	-40/85
<b>Temps de vie (nombre de cycles)</b>	1000	1500	1500
<b>Pression max de stockage (bars)</b>	100	100	100
<b>Vitesse d'adsorption (min/pour 5 kg <math>H_2</math>)</b>	4.2	3.3	2.5

Le stockage de l'hydrogène peut se faire de trois façons : le stockage conventionnel sous forme liquide ou gazeuse et l'adsorption sur solides. Compte tenu de sa densité volumique très faible, les deux solutions de stockage conventionnel soulèvent de réels problèmes de sécurité, d'encombrement et de coût énergétique. La meilleure alternative semble donc être le stockage par adsorption. Il se base sur deux phénomènes possibles : la chimisorption et la physisorption. La chimisorption implique l'établissement de liaisons fortes ( $50$  à  $500 \text{ kJ.mol}^{-1}$ ) entre le gaz et l'adsorbat, le solide obtenu est alors un hydrure. Etant donné que le chargement s'effectue à pression modérée, cette solution offre de réelles perspectives. Cependant, des progrès significatifs restent à faire, notamment au niveau de la désorption dont la température devrait être abaissée. Contrairement à la chimisorption, la physisorption met en jeu des interactions faibles telles que les forces de Van der Waals ou les liaisons hydrogène. Les molécules d'hydrogène  $H_2$  sont simplement adsorbées à la surface du matériau sans que les propriétés de celui-ci changent. Ce phénomène est d'autant plus marqué que la porosité des matériaux est élevée et que les cavités

<sup>32</sup> <http://www.agence-nationale-recherche.fr/financer-votre-projet/presentation/>

<sup>33</sup> S. Ma and H.-C. Zhou, *Chem. Commun.*, 2010, **46**, 44–53.



sont délimitées par des groupements ayant une forte affinité pour l'hydrogène. Les zéolites et les MOFs font partie de ces matériaux susceptibles d'adsorber l'hydrogène et de le restituer à température modérée.<sup>34</sup> Cet objectif n'est pas atteint car la majorité des matériaux n'adsorbe qu'à très basse température ( $\approx 77$  K). La capacité d'adsorption devient seulement significative à la température de l'azote liquide en raison des faibles énergies d'interaction entre le réseau hôte et les molécules d'hydrogène, de l'ordre de  $5\text{--}8\text{ kJ.mol}^{-1}$  typiquement. Pour augmenter la température d'adsorption sans réduire la capacité, il est donc nécessaire d'avoir des énergies de liaison plus élevées, idéalement de  $15$  à  $20\text{ kJ.mol}^{-1}$ .<sup>35</sup> En ce sens, différentes stratégies ont été explorées pour les matériaux MOFs : augmentation de la taille des ligands pour augmenter la surface interne disponible, fonctionnalisation des ligands, ou, enfin, celle qui semble être la plus efficace, introduction de sites métalliques insaturés.

Furukawa *et al.* décrivent la synthèse du MOF-177 et du MOF-200, deux structures de topologie identique qui diffèrent seulement par la dimension du ligand organique (Figure 10).<sup>36</sup> Leurs capacités de stockage sont de  $7.1\text{ wt\%}$  ( $77\text{ K}$ ,  $80\text{ bars}$ ) pour le MOF-177 et  $7.4\text{ wt\%}$  ( $77\text{ K}$ ,  $66\text{ bars}$ ) pour le MOF-200 pour des surfaces internes de  $4500$  et  $4530\text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ , respectivement. Bien que les capacités d'adsorption de ces matériaux figurent parmi les plus élevées actuellement connues, celles-ci restent toutefois inférieures aux objectifs établis par le DOE (Tableau 1).

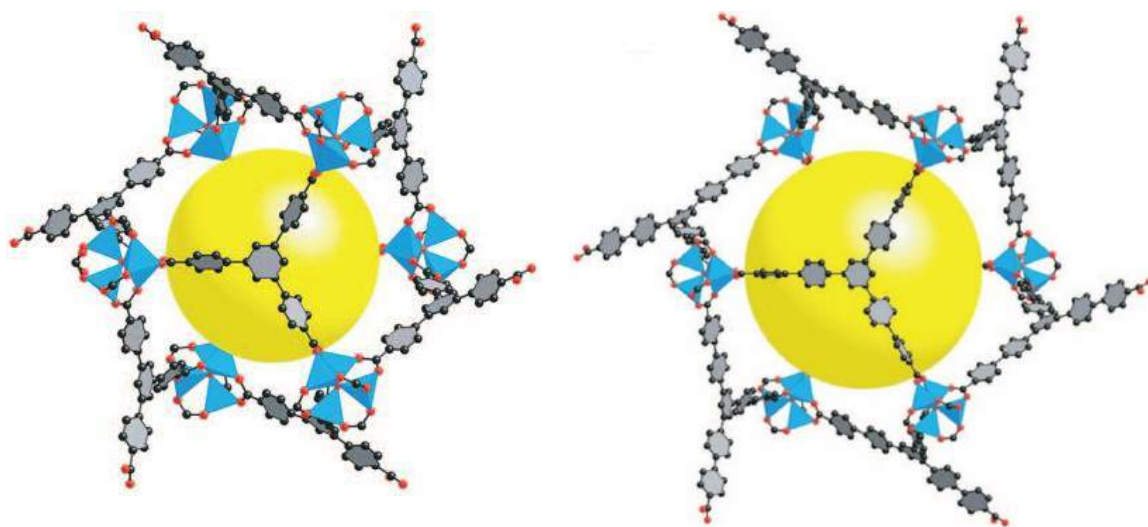


Figure 10 : Représentation de la structure du MOF-177 (gauche) et du MOF-200 (droite) (figures extraites de<sup>36</sup>).

La stratégie, dite d'échelle, d'augmentation de la taille des ligands atteint sa limite, comme ceci a été dit précédemment, par l'interpénétration de réseaux qui conduit, en conséquence, à des matériaux plus denses et à une diminution du volume des pores. Paradoxalement, l'équipe de Zhou a démontré pour PCN-6, qui possède des réseaux interpénétrés, une capacité d'adsorption

<sup>34</sup> J. Lhoste, Thèse de l'Université du Maine, 2009.

<sup>35</sup> Y. He and B. Chen. "Open Metal Sites in Metal-Organic-Frameworks" "Encyclopedia of Inorganic and Bioinorganic Chemistry" online. Editeur John Wiley & Sons, Ltd, 2014.

<sup>36</sup> H. Furukawa, N. Ko, Y. B. Go, N. Aratani, S. B. Choi, E. Choi, a O. Yazaydin, R. Q. Snurr, M. O'Keeffe, J. Kim and O. M. Yaghi, *Science*, 2010, **329**, 424–428.

plus élevée que celle de PCN-6', qui n'en possède pas (6.7 wt% pour PCN-6 contre 4.0 wt% à 77 K et 50 bars).<sup>37</sup> Dincă *et al.* rapportent deux structures identiques contenant des ligands tristetrazolate,  $\text{Cu}_3((\text{Cu}_4\text{Cl})_3(\text{tpb-3tz})_8)_2$  (*tpb* : 1,3,5-tri-*p*-(tétrazol-5-yl)phenyl-benzene) et  $\text{Mn}_3((\text{Mn}_4\text{Cl})_3(\text{tpt-3tz})_8(\text{DMF})_{12})_2$  (*tpt* : 2,4,6-tri-*p*-(tétrazol-5-yl)phenyl-*s*-triazine) (Figure 11).<sup>38</sup> De la même façon, en raison de la configuration des ligands,  $\text{Mn}_3((\text{Mn}_4\text{Cl})_3(\text{tpt-3tz})_8(\text{DMF})_{12})_2$  présente un réseau interpénétré plus stable qui mène à une capacité d'adsorption de 3.7 wt% (77 K, 25 bars) contre 2.8 wt% pour  $\text{Cu}_3((\text{Cu}_4\text{Cl})_3(\text{tpb-3tz})_8)_2$  (à 77 K, 35 bars).

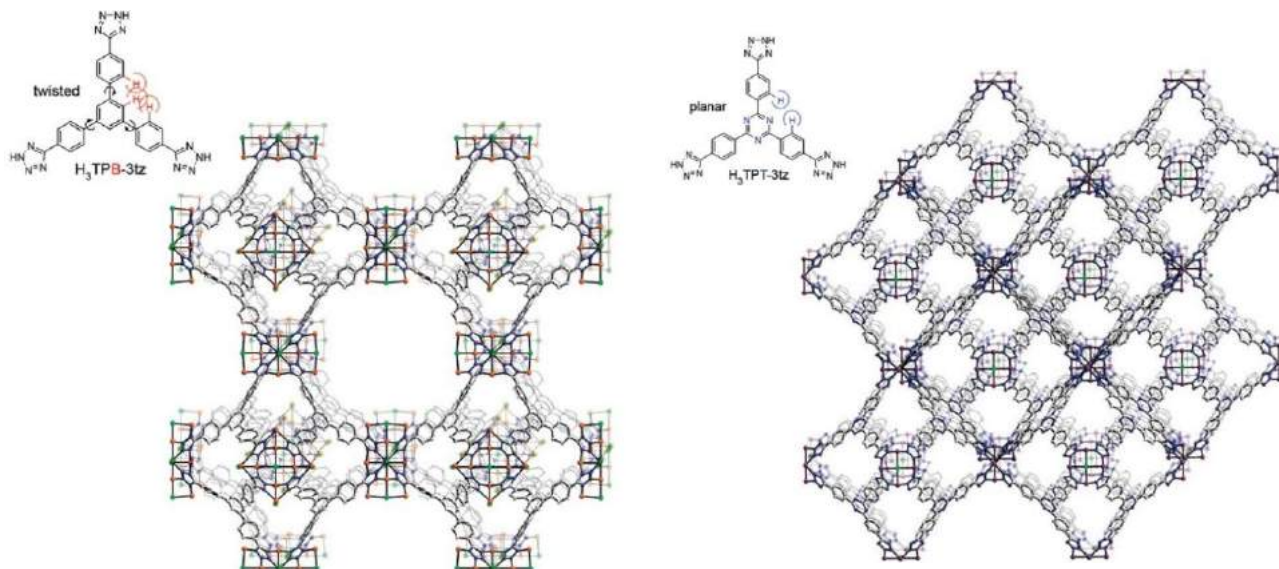


Figure 11 : Représentation de la structure de  $\text{Cu}_3((\text{Cu}_4\text{Cl})_3(\text{tpb-3tz})_8)_2$  (gauche) et de  $\text{Mn}_3((\text{Mn}_4\text{Cl})_3(\text{tpt-3tz})_8(\text{DMF})_{12})_2$  (droite) (figures extraites de<sup>38</sup>).

La présence de sites métalliques insaturés permet également d'exacerber les propriétés d'adsorption d'hydrogène. Parmi les composés de référence, le MIL-101 et le HKUST-1 présentent des molécules d'eau labiles dans la sphère de coordination du chrome ou du cuivre; elles peuvent être facilement éliminées par un processus d'activation (chauffage sous vide) laissant ainsi des sites de coordination disponibles pour interagir avec  $\text{H}_2$ . Les valeurs d'adsorption sont fournies dans le Tableau 2. Dans la série tétrazolate, le groupe de Long rapporte la préparation d'une série d'isotypes structuraux avec le ligand tritopique  $\text{H}_3\text{btt}$  (*btt* : 1,3,5-benzene-tris-tétrazolate) : Mn-BTT, Cu-BTT et Fe-BTT.<sup>39,40,41</sup>  $\text{Mn}_3((\text{Mn}_4\text{Cl})_3(\text{btt})_8(\text{CH}_3\text{OH})_{10})$  ou Mn-BTT montre une capacité d'adsorption élevée (6.9 wt% à 77 K et 90 bars). Dans la structure cubique, le chlore, entouré par quatre atomes de manganèse (II) dans un environnement plan carré, forme des unités  $[\text{Mn}_4\text{Cl}]^{7+}$  qui établissent des liaisons avec le ligand (*btt*)<sup>3-</sup>. Plusieurs sites insaturés de  $\text{Mn}^{2+}$  sont disponibles au sein de ce réseau pour interagir avec les molécules de  $\text{H}_2$  (Figure 12).<sup>42</sup>

<sup>37</sup>S. Ma, J. Eckert, P. M. Forster, J. W. Yoon, Y. K. Hwang, J.-S. Chang, C. D. Collier, J. B. Parise and H.-C. Zhou, *J. Am. Chem. Soc.*, 2008, **130**, 15896–15902.

<sup>38</sup>M. Dincă, A. Dailly, C. Tsay and J. R. Long, *Inorg. Chem.*, 2008, **47**, 11–13.

<sup>39</sup>M. Dincă, A. Dailly, Y. Liu, C. M. Brown, D. A. Neumann and J. R. Long, *J. Am. Chem. Soc.*, 2006, **128**, 16876–16883.

<sup>40</sup>M. Dincă, W. S. Han, Y. Liu, A. Dailly, C. M. Brown and J. R. Long, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 2007, **46**, 1419–22.

<sup>41</sup>K. Sumida, S. Horike, S. S. Kaye, Z. R. Herm, W. L. Queen, C. M. Brown, F. Grandjean, G. J. Long, A. Dailly and J. R. Long, *Chem. Sci.*, 2010, **1**, 184–191.

<sup>42</sup>K. Sumida, D. Stück, L. Mino, J.-D. Chai, E. D. Bloch, O. I. Zavorotynska, L. J. Murray, M. Dincă, S. Chavan, S. Bordiga, M. Head-Gordon and J. R. Long, *J. Am. Chem. Soc.*, 2013, **135**, 1083–1091.

Depuis que Yaghi a décrit en 2003 le premier MOF à propriétés d'adsorption,<sup>43</sup> de nombreux matériaux sont apparus.<sup>44,45</sup> Les plus récents, le MOF-210 et le NU-100 sont des MOFs à surface interne très élevée. Le NU-100 présente la capacité d'adsorption la plus élevée jamais atteinte, pratiquement 10 wt%.<sup>46</sup>

Si des bus à hydrogène sillonnent déjà les rues en Allemagne, les réservoirs ne sont pas malheureusement à base de MOFs.<sup>47</sup> Malgré les progrès importants réalisés ces dernières années, la capacité de stockage à température ambiante demeure bien modeste (Tableau 2). Des efforts importants restent encore à faire pour que les MOFs deviennent des matériaux dignes d'intérêt et atteignent en particulier les objectifs fixés par le DOE.

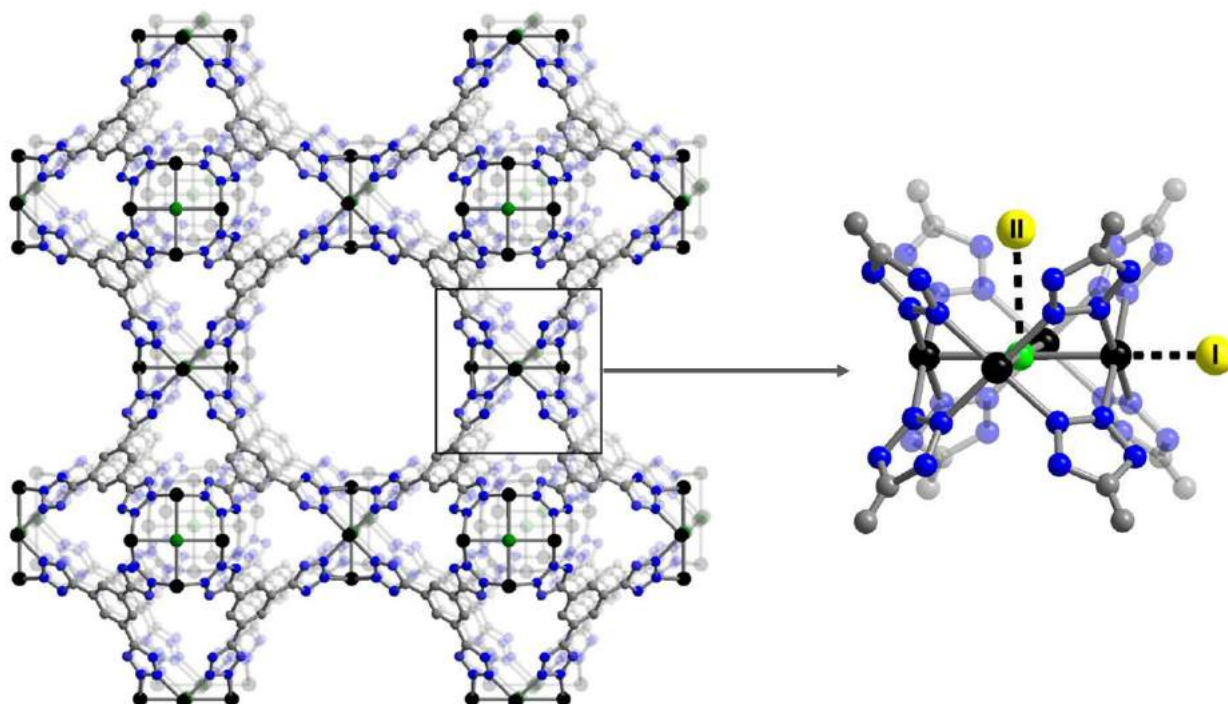


Figure 12 : Représentation de la structure Mn-BTT et environnement des sites insaturés  $Mn^{2+}$  (figure extraite de<sup>42</sup>)

Tableau 2 : Caractéristiques d'adsorption de l'hydrogène de quelques composés MOFs.

	Max. H <sub>2</sub> adsorbé wt% /g.L <sup>-1</sup>			
	BET (m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup> )	77 K / 1 bar	77 K	298 K
HKUST-1	1958	2.2	3.6 (50 bars)	0.35 (65 bars)
Mn-BTT	2100	2.2	6.9 (90 bars)	0.94 (90 bars)
MOF-5	3800	1.3	4.7 (50 bars)	1.65 (48 bars)
MIL-101	4100	-	6.1 (60 bars)	0.43 (80 bars)
NU-100	6143	1.8	9.9 (56 bars)	-
MOF-210	6240	-	8.6 (80 bars)	-

<sup>43</sup>N. L. Rosi, J. Eckert, M. Eddaoudi, D. T. Vodak, J. Kim, M. O'Keeffe and O. M. Yaghi, *Science*, 2003, **300**, 1127–1129.

<sup>44</sup>J. Sculley, D. Yuan and H.-C. Zhou, *Energy Environ. Sci.*, 2011, **4**, 2721–2735.

<sup>45</sup>M. P. Suh, H. J. Park, T. K. Prasad and D. Lim, *Chem. Rev.*, 2012, **112**, 782–835.

<sup>46</sup>O. K. Farha, a Ö. Yazaydin, I. Eryazici, C. D. Malliakas, B. G. Hauser, M. G. Kanatzidis, S. T. Nguyen, R. Q. Snurr and J. T. Hupp, *Nat. Chem.*, 2010, **2**, 944–948.

<sup>47</sup>L. Schlapbach, *Nature*, 2009, **460**, 809–811.

#### 1.4.1.1.2 -Adsorption de méthane

A l'image de l'hydrogène, le méthane est aussi considéré comme une source d'énergie propre. Ce gaz, principalement issu du gaz naturel, est déjà utilisé en tant que carburant. Toutefois, les réservoirs sont assez lourds et potentiellement explosifs compte tenu de la pression, supérieure à 200 bars. Le DOE a également fixé des objectifs pour le stockage de méthane par adsorption sur solide en termes de capacités, massique ( $g_{CH_4}/g_{adsorbant} \geq 0.5$ ) et volumique ( $cc_{CH_4}/cc_{adsorbant} \geq 263$ ) pour une pression inférieure à 35 bars et une température comprise entre -40 et 85°C (Tableau 3).<sup>48,49</sup> Les matériaux MOFs les plus performants actuellement (Tableau 3) montrent des caractéristiques encore bien éloignées des objectifs fixés par le DOE.

Tableau 3 : Caractéristiques d'adsorption du méthane par quelques composés MOFs.

	BET ( $m^2 \cdot g^{-1}$ )	$g_{CH_4}/g_{adsorbant}$	$cc_{CH_4}/cc_{adsorbant}$
DOE target	-	0.5	263
HKUST-1	1850	0.184	227
PCN-14	2000	0.169	195
NU-125	3120	0.225	182
NU-111	4930	0.241	138

#### 1.4.1.1.3 -Adsorption sélective de CO<sub>2</sub>

L'adsorption sélective de gaz, ou séparation, est un procédé d'importance pour purifier les fluides. Etant donné que le gaz carbonique est fréquemment présent dans les mélanges gazeux naturels ou de synthèse, sa capture relève d'un vrai défi. D'une manière générale, l'adsorption sélective de gaz sur solides poreux est corrélée à différents facteurs tels que la taille et la forme des pores mais aussi la nature des interactions entre le gaz et l'adsorbant. Outre une capacité d'adsorption significative, le matériau adsorbant doit être sélectif, assurer une bonne réversibilité du processus d'adsorption tout en étant stable thermiquement.<sup>50</sup> Actuellement, les zéolites sont parmi les matériaux les plus utilisés compte tenu de leur très bonne sélectivité vis-à-vis de certains gaz. Comparativement aux zéolites dont le squelette est rigide, la flexibilité de certains édifices structuraux de MOFs serait un atout vis à vis de cette sélectivité. Par ailleurs, la multitude de possibilités qu'offrent les MOFs en termes de porosité et de fonctionnalisation des molécules organiques permet d'ajuster le diamètre des pores et l'affinité du matériau adsorbant vis à vis du gaz.<sup>51</sup> Le diamètre dynamique des molécules de gaz à adsorber est également un autre facteur important à prendre en compte dans le processus d'adsorption (Tableau 4).

Contrairement à l'hydrogène, de bonnes capacités de stockage de CO<sub>2</sub> sont obtenues dès la température ambiante. Parmi les nombreux MOFs testés sous CO<sub>2</sub>, la majorité l'a déjà été aussi

<sup>48</sup> <https://arpa-e-foa.energy.gov/FileContent.aspx?FileID=13088dca-1cf6-4591-8cfc-ea81edfa786e>

<sup>49</sup> Y. Peng, V. Krungleviciute, I. Eryazici, J. T. Hupp, O. K. Farha and T. Yildirim, *J. Am. Chem. Soc.*, 2013, **135**, 11887–11894.

<sup>50</sup> E. Barea, F. Turra and J. A. Rodriguez Navarro, in *Metal-Organic Frameworks: Applications from Catalysis to Gas Storage*, 2011, 69–97.

<sup>51</sup> T. Devic, F. Salles, S. Bourrelly, B. Moulin, G. Maurin, P. Horcajada, C. Serre, A. Vimont, J.-C. Lavalley, H. Leclerc, G. Clet, M. Daturi, P. L. Llewellyn, Y. Filinchuk and G. Férey, *J. Mater. Chem.*, 2012, **22**, 10266.

en adsorption d'hydrogène.<sup>52</sup> Mg-MOF-74 est actuellement le MOF le plus performant en adsorption de CO<sub>2</sub> : 35 wt% à 298 K sous 1 bar.<sup>53</sup> Si d'autres matériaux développent des capacités de stockage plus élevées, ils le font toutefois à des pressions supérieures.

Tableau 4 : Diamètre dynamique des gaz.

Molécule	Diamètre dynamique (Å)
H <sub>2</sub>	2.89
CO <sub>2</sub>	3.30
O <sub>2</sub>	3.46
N <sub>2</sub>	3.64
CO	3.76
CH <sub>4</sub>	3.80

Bien que les avancées sur la séparation/purification de gaz à base de MOFs soient significatives, il reste encore des verrous à lever avant une application industrielle. La solution sera peut être trouvée dans le développement de membranes composites basées sur un matériau mixte polymère-MOF.<sup>31,54</sup>

#### 1.4.1.2 - Adsorption de molécules bioactives

L'utilisation de solides poreux de type MOFs dans le domaine de la santé est également une application très prometteuse pour la vectorisation de médicaments actifs, dans les domaines du cancer ou du sida en particulier.<sup>55</sup> Les thérapies actuelles à base de liposomes, micelles ou nano-émulsions montrent des capacités de stockage faibles et une libération des principes actifs trop rapide le plus souvent. Si ce problème est contourné en injectant de plus fortes doses, il peut en résulter des effets secondaires indésirables. Compte tenu des propriétés remarquables de stockage de certains MOFs, ces solides poreux pourraient représenter à terme une alternative tout à fait crédible pour l'encapsulation et la vectorisation de principes actifs. Il est important de noter que les applications médicales *in vivo* requièrent des critères très stricts en particulier en matière de toxicité. Par conséquent, seuls les MOFs à base de métaux considérés comme non toxiques et de ligands organiques biocompatibles et biodégradables sont applicables. Le fer, le zinc et le magnésium sont les métaux qui présentent des DL<sub>50</sub> acceptables.

L'équipe de G. Férey de l'ILV a été le groupe pionnier à tenter l'encapsulation et la libération contrôlée d'un principe actif, l'ibuprofène, à partir de solides poreux de type MOF, les MIL-100 et MIL-101.<sup>56</sup> Si l'étude a conduit à d'excellents résultats, le matériau à base de chrome, toxique bien connu, en limite bien évidemment son application. Cependant, des équivalents à base de fer font de ces matériaux les premiers membres d'une nouvelle classe émergente de MOFs, connue sous

<sup>52</sup>Y. Liu, Z. U. Wang and H. Zhou, *Greenh. Gas Sci Technol.*, 2012, **259**, 239–259.

<sup>53</sup>D. Britt, H. Furukawa, B. Wang, T. G. Glover and O. M. Yaghi, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.*, 2009, **106**, 20637–20640.

<sup>54</sup>T. Rodenas, I. Luz, G. Prieto, B. Seoane, H. Miro, A. Corma, F. Kapteijn, F. X. Llabrés, J. Gascon, F. X. Llabrés i Xamena and J. Gascon, *Nat. Mater.*, 2015, **14**, 48–55.

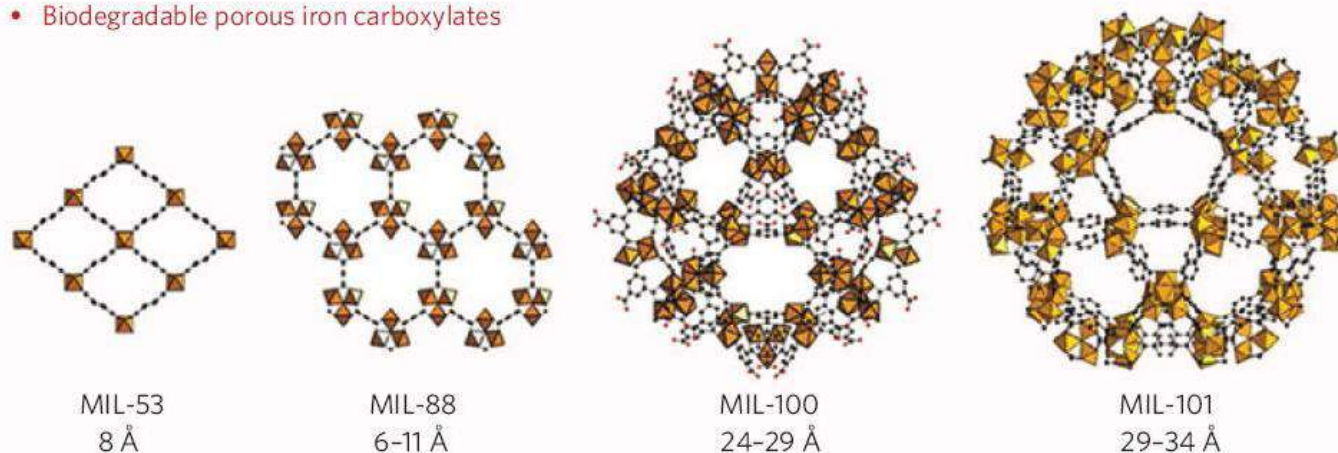
<sup>55</sup>P. Horcajada, R. Gref, T. Baati, P. K. Allan, G. Maurin, P. Couvreur, G. Férey, R. E. Morris and C. Serre, *Chem. Rev.*, 2012, **112**, 1232–1268.

<sup>56</sup>P. Horcajada, C. Serre, M. Vallet-Regí, M. Sebban, F. Taulelle and G. Férey, *Angew. Chemie*, 2006, **118**, 6120–6124.



le nom de BioMOFs.<sup>57</sup> Ces futurs vecteurs médicamenteux sont pour la plupart des MOFs construits à base de ligands carboxylates et de fer. Ils présentent une faible toxicité pour l'organisme humain et permettent le stockage, le transport et la libération de façon contrôlée de principes anti-tumoraux, comme l'ont démontré Horcajada *et al.* (Figure 13).<sup>58</sup>

• Biodegradable porous iron carboxylates



• Controlled release of challenging drugs

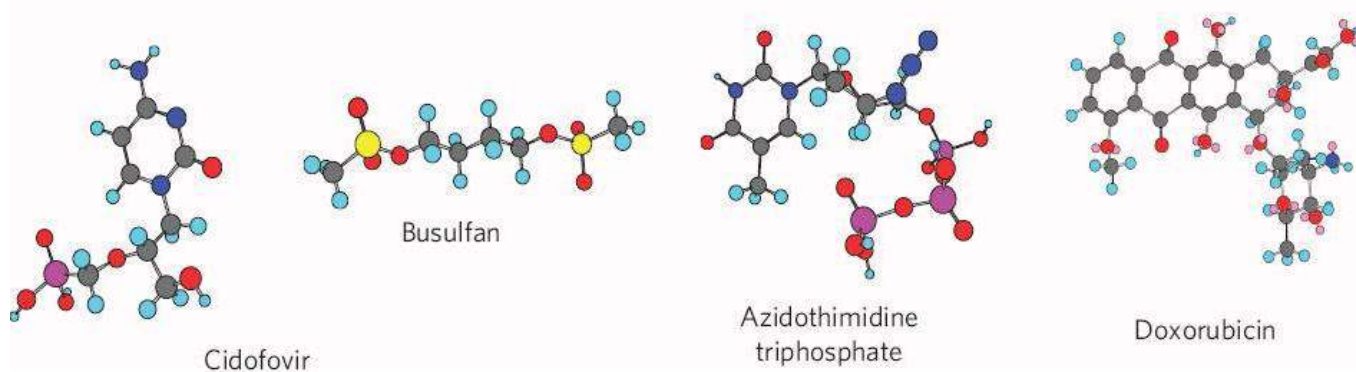


Figure 13 : Représentation de structures de carboxylates de fer biodégradables et de molécules bioactives vectorisées (figure extraite de<sup>58</sup>).

Les évolutions les plus récentes portent sur l'obtention de nano-objets qui répondent aux critères de la théranostique. Par exemple, citons l'introduction *in vivo* du MIL-88 modifié avec des polymères biocompatibles en tant qu'agent de contraste pour l'imagerie médicale. Les résultats de cette étude s'avèrent très prometteurs car trois mois après l'injection, les organes des souris tests reviennent à leur état initial.<sup>58,59</sup> Parallèlement, l'équipe de Lin développe des nano-objets à base de terres rares et de métaux de transition non toxiques dont les propriétés magnétiques et de luminescence pourraient se révéler très utiles pour l'imagerie médicale.<sup>60</sup> Bien qu'il reste encore de nombreux progrès à accomplir, l'application des MOFs dans le domaine de la santé est probablement celle qui a le plus fort potentiel dans les années qui viennent.

<sup>57</sup> A. C. McKinlay, R. E. Morris, P. Horcajada, G. Férey, R. Gref, P. Couvreur and C. Serre, *Angew. Chemie - Int. Ed.*, 2010, **49**, 6260–6266.

<sup>58</sup> P. Horcajada, T. Chalati, C. Serre, B. Gillet, C. Sebrie, T. Baati, J. F. Eubank, D. Heurtaux, P. Clayette, C. Kreuz, J.-S. Chang, Y. K. Hwang, V. Marsaud, P.-N. Bories, L. Cynober, S. Gil, G. Férey, P. Couvreur and R. Gref, *Nat. Mater.*, 2010, **9**, 172–178.

<sup>59</sup> P. Horcajada, R. Gref, T. Baati, P. K. Allan, G. Maurin and P. Couvreur, *Chem. Rev.*, 2012, **112**, 1232–1268.

<sup>60</sup> J. Della Rocca and W. Lin, in *Metal-Organic Frameworks: Applications from Catalysis to Gas Storage*, 2011, pp. 251–266.

### 1.4.2 - Propriétés électrochimiques

La recherche de matériaux de type MOF pour des applications en électrochimie reste peu répandue actuellement. Elle est focalisée principalement sur des matériaux d'électrode et d'électrolyte pour les batteries rechargeables et sur les membranes conductrices protoniques pour les piles à combustible.<sup>61,62</sup> Des améliorations en termes de performance restent nécessaires afin que ces matériaux puissent rivaliser avec les références actuelles.

#### 1.4.2.1 - Batteries rechargeables

Le premier polymère de coordination poreux étudié pour des applications électrochimiques est le MOF-177(Zn). Son utilisation en tant que matériau d'électrode positive s'est révélée décevante, la première décharge ayant conduit à une décomposition de la charpente en nanoparticules de zinc ; toutefois, cette première étude a ouvert la voie à l'utilisation de charpentes hybrides poreuses pour l'insertion de lithium.<sup>63</sup> La stratégie s'est révélée payante lors de l'étude du MIL-53(Fe) compte tenu de la valence mixte possible du fer.<sup>64</sup> L'insertion de  $\text{Li}^+$  au sein des cavités conduit ainsi à une réduction de  $\text{Fe}^{3+}$  en  $\text{Fe}^{2+}$ . La réversibilité de la réaction a été démontrée et une capacité de  $75 \text{ mAh.g}^{-1}$ , soit 0.6 mole Li insérés/mole de fer, est atteinte. L'intercalation du lithium dans le MIL-101(Fe) a conduit récemment à un résultat moins probant avec une réversibilité du couple  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$  incertaine.<sup>65</sup>

Les MOFs peuvent également être utilisés comme électrode négative avec cette fois-ci, un principe reposant sur la conversion métallique. Dans le cas du MOF  $\text{Zn}_3(\text{HCOO})_6$ , la réduction conduit à la formation de zinc métallique. La capacité atteint  $560 \text{ mAh.g}^{-1}$ , correspondant à 9.6 Li par unité de MOF mais, après 60 cycles, le potentiel est quasi-nul.<sup>66</sup>

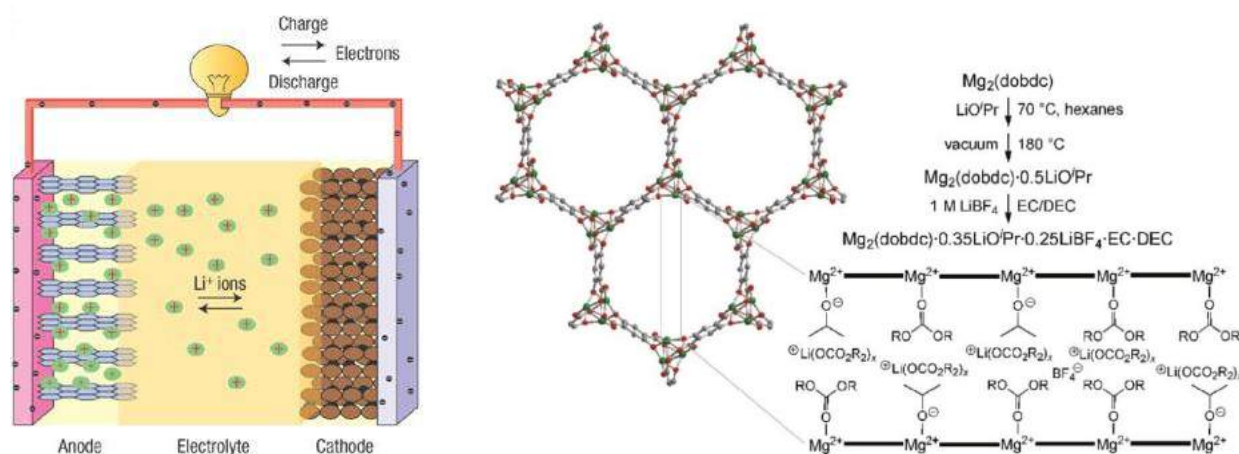


Figure 14 : Schéma d'une batterie rechargeable du type Li-ion (gauche). Représentation de la structure de  $\text{Mg}_2(\text{dobdc})$  et de l'incorporation de lithium dans  $0.35\text{LiOPr} \cdot 0.25\text{LiBF}_4 \cdot \text{EC} \cdot \text{DEC}$  (droite) (figures extraites de <sup>67</sup>).

<sup>61</sup> A. Morozan and F. Jaouen, *Energy Environ. Sci.*, 2012, **5**, 9269–9290.

<sup>62</sup> Y. Ren, G. H. Chia and Z. Gao, *Nano Today*, 2013, **8**, 577–597.

<sup>63</sup> X. Li, F. Cheng, S. Zhang and J. Chen, *J. Power Sources*, 2006, **160**, 542–547.

<sup>64</sup> G. Férey, F. Millange, M. Morcrette, C. Serre, M. L. Doublet, J. M. Grenèche and J. M. Tarascon, *Angew. Chemie - Int. Ed.*, 2007, **46**, 3259–3263.

<sup>65</sup> J. Shin, M. Kim, J. Cirera, S. Chen, G. J. Halder, T. A. Yersak, F. Paesani, S. M. Cohen and Y. S. Meng, *J. Mater. Chem. A*, 2015, **3**, 4738–4744.

<sup>66</sup> K. Saravanan, M. Nagarathinam, P. Balaya and J. J. Vittal, *J. Mater. Chem.*, 2010, **20**, 8329–8335.

Les membranes polymériques macroporeuses contenant des sels de lithium dissous dans des solvants organiques sont les matériaux d'électrolyte utilisés pour les batteries Li-ion. Plusieurs équipes tentent actuellement l'application de MOFs comme électrolytes. Comme exemple, citons les travaux de l'équipe de Long qui rapporte la préparation (par imprégnation d'un alkoxyde de lithium imbibé d'une solution  $\text{LiBF}_4/\text{EC}:\text{DEC}$  dans un MOF à base de magnésium) de l'électrolyte solide  $\text{Mg}_2(\text{dobdc}) \cdot 0.35\text{LiOPr} \cdot 0.25\text{LiBF}_4 \cdot \text{EC} \cdot \text{DEC}$  ( $\text{dobdc}^{4-}$  : 1,4-dioxido-2,5-benzedicarboxylate, EC : éthyle-carbonate et DEC: diéthyle-carbonate) dont la conductivité ionique  $\approx 10^{-4} \text{ S.cm}^{-1}$  ( $25^\circ\text{C}$ ) rivalise avec celle des matériaux actuels (Figure 14).<sup>67</sup>

#### 1.4.2.2 - Piles à combustible PEMFC à membranes protoniques

La pile à combustible à membrane échangeuse de protons ou PEMFCs (Proton Exchange Membrane Fuel Cells) est l'une des rares piles à combustible commercialisées (Figure 15 gauche). Le dispositif est constitué de deux électrodes séparées par une membrane protonique, à base de fluoropolymères sulfonés, dont le plus connu est le Nafion<sup>®</sup>, ou à base d'acide phosphorique et polybenzimidazole. Les inconvénients majeurs résident dans une température de fonctionnement des PEMFCs relativement basse, inférieure à  $120^\circ\text{C}$ , et un coût prohibitif de la membrane.

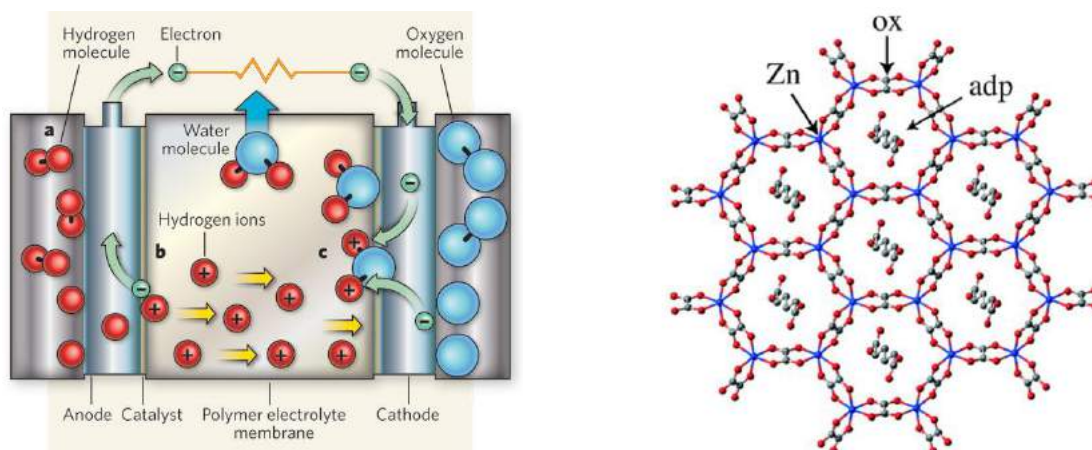


Figure 15 : Schéma d'une pile à combustible à membrane échangeuse de protons (gauche); Représentation de la structure de  $[\text{NH}_4]_2(\text{Zn}_2(\text{ox})_3) \cdot \text{adp} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (droite) (figures extraites de<sup>47</sup> et<sup>68</sup>).

Bien que les MOFs offrent une bonne stabilité thermique, leur porosité intrinsèque peut sembler contreproductive pour le transport de protons. Si la présence de ligands à base de carboxylates, phosphonates ou sulfonates est favorable à la mobilité des protons, seul l'ajout de molécules hôtes au sein des cavités a permis de faire "décoller" la conductivité protonique des MOFs.<sup>69</sup> Le groupe de Kitagawa, premier intéressé à cette propriété, a ainsi décrit récemment  $[\text{NH}_4]_2(\text{Zn}_2(\text{ox})_3) \cdot \text{adp} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  de structure bidimensionnelle en nids d'abeille dans lequel les cavités sont occupées par de l'acide adipique ( $\text{adp}$ ).<sup>68</sup> Sa bonne conductivité de  $8 \cdot 10^{-3} \text{ S.cm}^{-1}$  à  $25^\circ\text{C}$  et 98% d'humidité relative reste cependant bien inférieure à celle du Nafion<sup>®</sup> ( $0.1 \text{ S.cm}^{-1}$ ).

<sup>67</sup>B. M. Wiers, M. L. Foo, N. P. Balsara and J. R. Long, *J. Am. Chem. Soc.*, 2011, **133**, 14522–14525.

<sup>68</sup>S. Miyatsu, M. Kofu, A. Nagoe, T. Yamada, M. Sadakiyo, T. Yamada, H. Kitagawa, M. Tyagi, V. García Sakai and O. Yamamuro, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2014, **16**, 17295–17304.

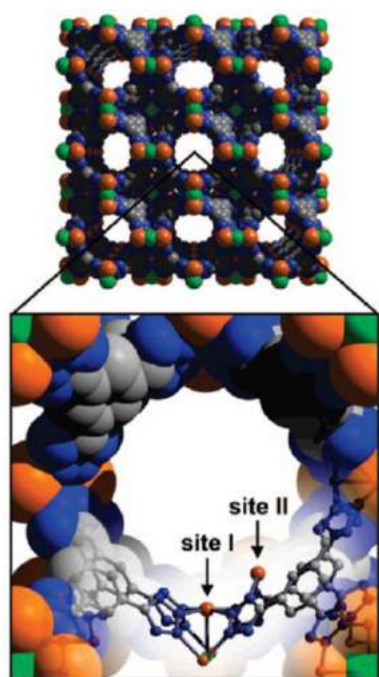
<sup>69</sup>Y. Ren, G. H. Chia and Z. Gao, *NanoToday*, 2013, **8**, 577–597.



Enfin, une autre approche concerne la préparation de matériaux carbonés poreux par calcination de MOFs dans lesquels les cavités sont utilisées au préalable comme "réacteurs" de polymérisation ; il s'agit alors de *sacrificial MOFs*. Les carbones à hautes surfaces spécifiques obtenus développent de bonnes propriétés.<sup>70,71</sup>

### 1.4.3 - Propriétés catalytiques

Les propriétés catalytiques de  $\text{Cd}(4,4'\text{-bpy})_2(\text{NO}_3)_2$  ont probablement été les premières propriétés étudiées dans les MOFs. Ce polymère de coordination possède des sites acides de Lewis capables de catalyser la réaction de cyanosilylation du benzaldéhyde.<sup>72</sup> Depuis, bons nombres de MOFs sont apparus être également catalyseurs de différentes réactions organiques telles que la condensation de Knoevenagel.<sup>30</sup> Dans la majorité des cas, ce sont les centres métalliques insaturés qui sont à l'origine de ces propriétés, en raison de leur acidité. Citons comme exemple Mn-BTT dans lequel les ions  $\text{Mn}^{2+}$ , localisés à la surface interne de pores et en environnement insaturé, catalysent aussi bien la réaction de cyanosilylation du benzaldéhyde que celle de Mukaiyama (Figure 16).<sup>73</sup>



$$\text{Ar}-\text{C}(=\text{O})-\text{R} + \text{Me}_3\text{SiCN} \xrightarrow[\text{CH}_2\text{Cl}_2]{\text{1}} \text{Ar}-\text{C}(\text{Me}_3\text{SiO})(\text{CN})-\text{R}$$

entry	Ar	R	time (h)	yield (%) <sup>b</sup>
1	phenyl	H	9	98
2	1-naphthyl	H	9	90
3	4-phenoxyphenyl	H	9	19
4	biphenyl	H	9	18
5	phenyl	CH <sub>3</sub>	24	28
6	biphenyl	CH <sub>3</sub>	24	1

<sup>a</sup> Reaction conditions:  $\text{Me}_3\text{SiCN}$  (3 mmol), aldehyde/ketone (1.5 mmol),  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (5 mL), **1** (0.04 g, 0.006 mmol), room temperature, under  $\text{N}_2$ .  
<sup>b</sup> Determined by  $^1\text{H}$  NMR based on the carbonyl substrate.

Figure 16 : Représentation de la structure de Mn-BTT avec les sites actifs de  $\text{Mn}^{2+}$  et son activité catalytique pour la réaction de cyanosilylation du benzaldéhyde (figure extraite de <sup>73</sup>).

HKUST-1 et MIL-101 sont aussi deux exemples représentatifs de MOFs dans lesquels l'activation induit le départ des molécules d'eau et l'insaturation des centres métalliques du cuivre et du chrome, respectivement. Leur efficacité catalytique a été démontrée avec un avantage pour le MIL-101 compte tenu du caractère plus acide du chrome.<sup>74,75</sup>

<sup>70</sup>B. Liu, X. Zhang, H. Shioyama, T. Mukai, T. Sakai and Q. Xu, *J. Power Sources*, 2010, **195**, 857–861.

<sup>71</sup>H.-L. Jiang, B. Liu, Y.-Q. Lan, K. Kuratani, T. Akita, H. Shioyama, F. Zong and Q. Xu, *J. Am. Chem. Soc.*, 2011, **133**, 11854–11857.

<sup>72</sup>M. Fujita, Y. J. Kwon, S. Washizu and K. Ogura, *J. Am. Chem. Soc.*, 1994, **116**, 1151–1152.

<sup>73</sup>S. Horike, M. Dincă, K. Tamaki and J. R. Long, *J. Am. Chem. Soc.*, 2008, **130**, 5854–5855.

<sup>74</sup>A. Henschel, K. Gedrich, R. Kraehnert and S. Kaskel, *Chem. Commun.*, 2008, 4192–4194.

Des ligands organiques chiraux insérés dans des MOFs peuvent être également de bons acteurs de réactions de catalyse hétérogène asymétrique (Figure 17 gauche). Ces réactions impliquent plutôt des acides et des bases de Brønsted avec des rendements de conversion catalytique et une énantiosélectivité fonction de la taille et de la forme des cavités des MOFs. Diverses réactions ont été testées comme par exemple, l'hydrogénation de cétones aromatiques.<sup>76</sup>

Une autre approche pour rendre chiral un MOF consiste à le post-fonctionnaliser avec des ligands chiraux. C'est le cas du MIL-101 au sein duquel des unités L-prolinamides sont introduites (Figure 17 droite) grâce à un bras complexant pyridinique.<sup>77</sup> Les tests effectués dans des réactions d'aldolisation avec ces deux complexes chiraux du MIL-101 ont démontré une activité organocatalytique avec une énantiosélectivité comprise entre 55 et 80% et de bons rendements (60-90%).

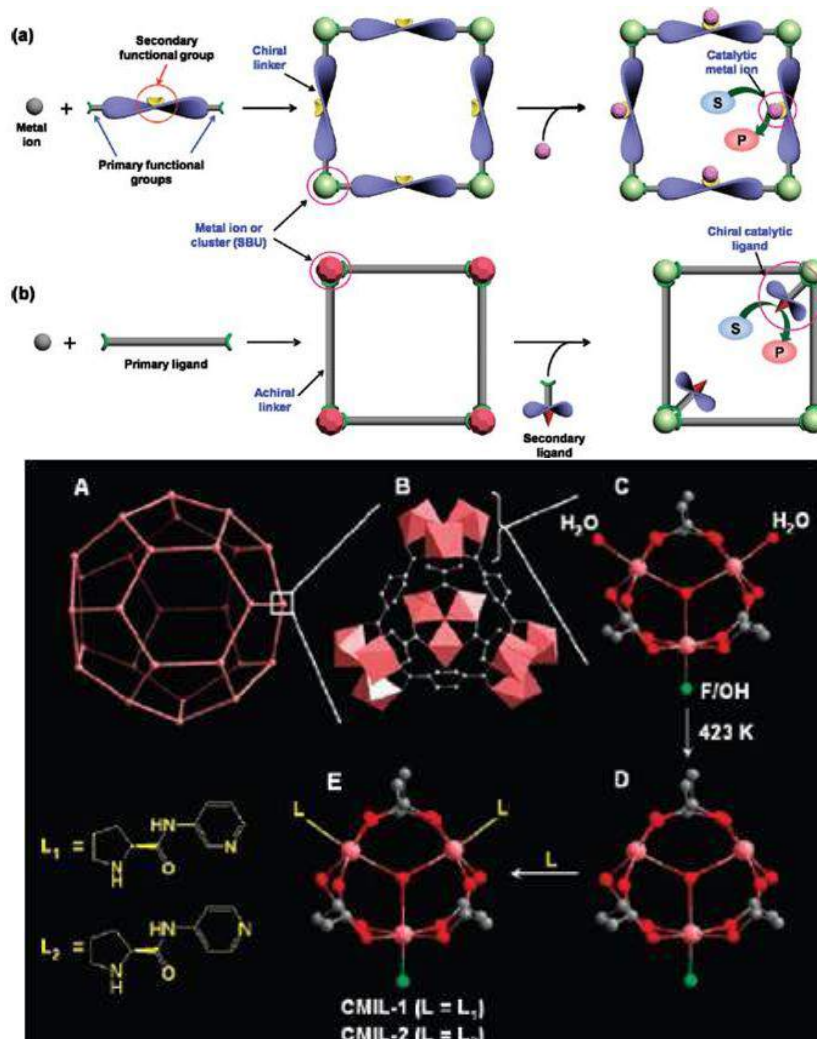


Figure 17 : Schéma des réactions de catalyse hétérogène via les ligands organiques (haut). Modification post-synthèse du MIL-101 (bas) (figures extraites de <sup>76</sup> et <sup>77</sup>).

<sup>75</sup>K. Schlichte, T. Kratzke and S. Kaskel, *Microporous Mesoporous Mater.*, 2004, **73**, 81–88.

<sup>76</sup>M. Yoon, R. Srirambalaji and K. Kim, *Chem. Rev.*, 2012, **112**, 1196–1231.

<sup>77</sup>M. Banerjee, S. Das, M. Yoon, J. C. Hee, H. H. Myung, M. P. Se, G. Seo and O. Kim, *J. Am. Chem. Soc.*, 2009, **131**, 7524–7525.

#### 1.4.4 - Propriétés magnétiques

De prime abord, les propriétés magnétiques des MOFs peuvent paraître peu dignes d'intérêt; en fait il n'en est rien. En effet, elles s'avèrent de première importance en particulier dans les applications biologiques telles que la vectorisation de médicaments associée à l'imagerie biomédicale.<sup>59</sup>

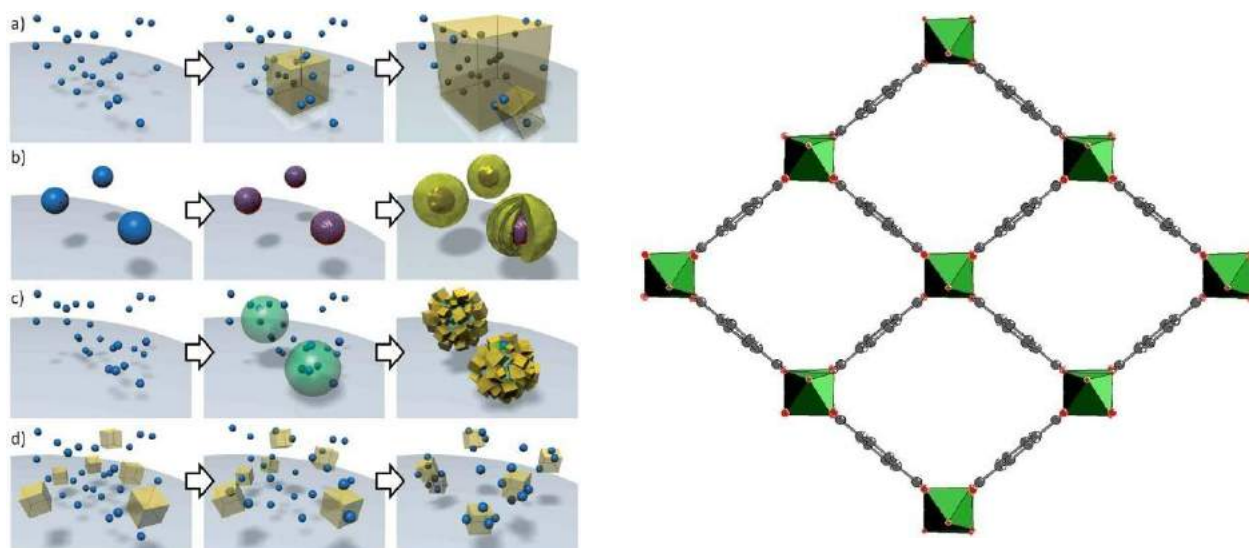


Figure 18 : Différentes approches pour la conception de composites magnétiques (gauche) et représentation de la structure du MIL-47(droite) (figures extraites de <sup>78</sup> et <sup>16</sup>).

Plusieurs approches existent actuellement pour la synthèse de matériaux hybrides magnétiques. La première correspond à l'insertion, par différentes techniques, de particules magnétiques dans les cavités d'un MOF (Figure 18 gauche).<sup>78,79</sup> La seconde propose la création de nouvelles architectures impliquant des centres métalliques à propriétés magnétiques. Comme exemple, citons le matériau MIL-47 décrit par Barthelet *et al.* (Figure 18 droite).<sup>16</sup> Si le cobalt est le métal le plus fréquemment utilisé compte tenu de ses degrés d'oxydation et géométries variés,<sup>80</sup> le fer est probablement le candidat idéal en raison de sa faible toxicité.

## 2 - Metal-Azolate Frameworks (MAFs)

### 2.1 - Azoles et azolates

Constitués de carbone, d'azote et d'hydrogène, les azoles forment une classe de molécules organiques à hétérocycle insaturé à cinq atomes. Le plus simple de cette famille est le pyrrole avec un seul atome d'azote. Suivent successivement les diazoles, les triazoles et les tétrazoles possédant 2, 3 et 4 atomes d'azote, respectivement. Plus connus sous leur forme basique, les azolates s'obtiennent par simple déprotonation des azoles correspondants (Figure 19).<sup>81</sup>

<sup>78</sup>R. Ricco, L. Malfatti, M. Takahashi, A. J. Hill and P. Falcaro, *J. Mater. Chem. A*, 2013, **1**, 13033–13045.

<sup>79</sup>J. Yuan, Y. Xu and A. H. E. Müller, *Chem. Soc. Rev.*, 2011, **40**, 640–655.

<sup>80</sup>M. Kurmoo, *Chem. Soc. Rev.*, 2009, **38**, 1353–1379.

<sup>81</sup>J. P. Zhang, Y. B. Zhang, J. Bin Lin and X. M. Chen, *Chem. Rev.*, 2012, **112**, 1001–1033.

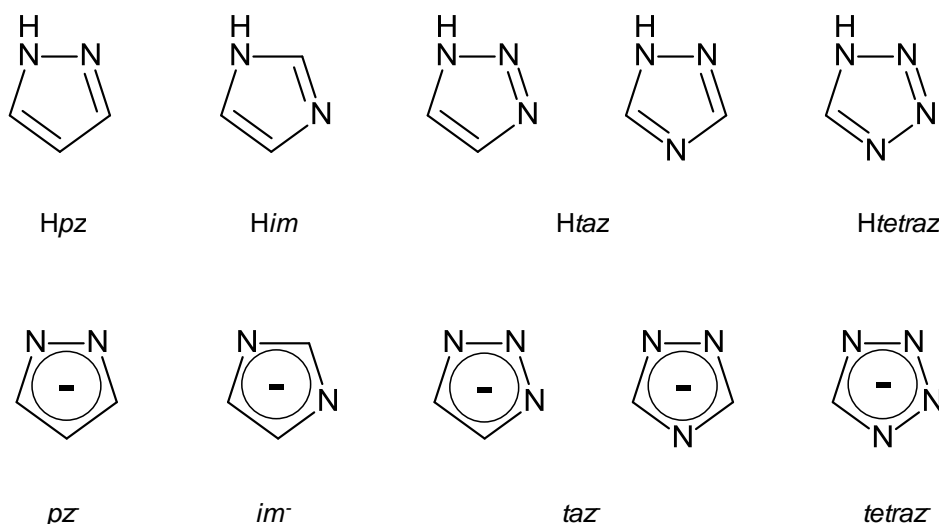


Figure 19 : Azoles et azolates.

Contrairement aux atomes d'oxygène des fonctions carboxyliques qui, compte tenu de leur structure électronique  $sp^2$ , peuvent connecter jusqu'à trois centres métalliques, chaque atome d'azote dans un noyau azole ne peut établir qu'une seule liaison avec un cation métallique dans la direction de sa paire d'électrons non liante. De ce fait, les azoles ont la propriété de fournir des angles de liaison de  $70^\circ$  ou  $140^\circ$  avec les centres métalliques ; cet angle de  $140^\circ$  est d'ailleurs proche de l'angle Si-O-Si observé dans les zéolites (Figure 20). En dépit de ce potentiel à former des architectures originales, les azoles ne sont utilisés dans la construction de MOFs que depuis une dizaine d'années. La littérature est maintenant très abondante et les MOFs sont le plus souvent basés sur les noyaux imidazole et 1,2,4-triazole. La terminologie MAF pour *Metal Azolate Framework* est fréquemment employée pour désigner ces MOFs à base de noyaux azolates.

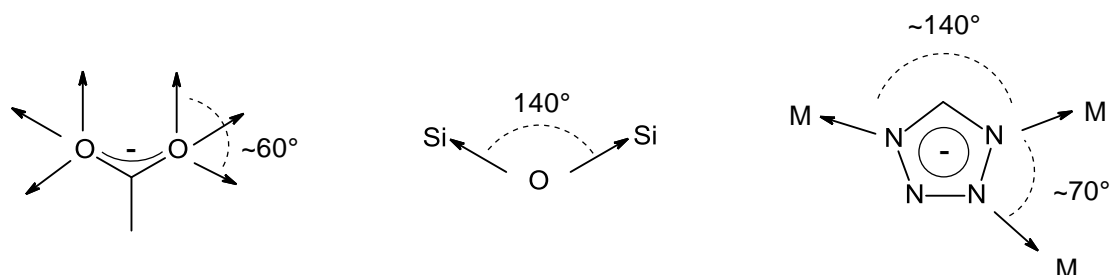


Figure 20 : Comparaison des modes de liaison des acides carboxyliques et des azoles (gauche et droite) et angle de liaison Si-O-Si (centre).

## 2.2 - Architectures à noyaux imidazole et triazole

L'imidazole comprend deux atomes d'azote en positions 1 et 3 qui peuvent établir des liaisons avec les centres métalliques avec des angles proches de  $140^\circ$ . L'appellation ZIFs ou *Zeolitic Imidazolate Frameworks* a été donnée à cette série de MOFs où les cations métalliques occupent des environnements tétraédriques azotés. De nombreux ZIFs sont décrits, la plupart incorporent des cations divalents tels que  $Co^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$  et  $Zn^{2+}$ , ce dernier étant le plus



fréquent.<sup>82</sup> A l'image des zéolithes, une nomenclature spécifique a été adoptée pour décrire la topologie des réseaux (Figure 21).<sup>83</sup>

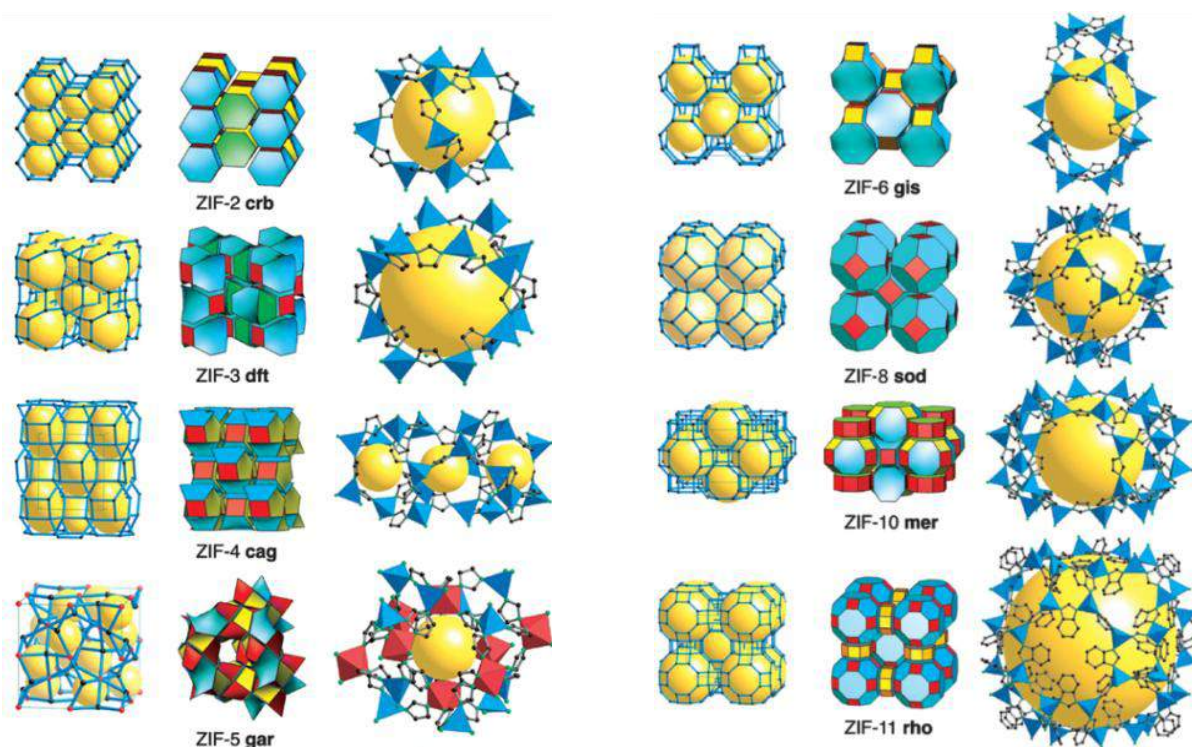


Figure 21 : Structures de type ZIF (figures extraites de <sup>82</sup>).

A ce jour, plus d'une centaine de ZIFs sont répertoriés, néanmoins peu d'entre eux présentent des topologies similaires à celles des zéolithes les plus connues. Le ZIF-8 ou  $\text{Zn}(\text{mim})_2$  est actuellement le ZIF le plus étudié. Il est commercialisé par BASF sous le nom de Basolite® Z1200.<sup>84</sup> Sa structure de type SOD présente des pores de forme hexagonale assez étroite (3.4 Å) et des cavités de diamètre égal à 11.6 Å. D'une manière générale, la forte affinité des ZIFs pour le  $\text{CO}_2$  font de ces MOFs des matériaux de choix pour la séparation de gaz comme cela a été démontré lors de la séparation d'un mélange  $\text{CO}_2/\text{CO}$ .<sup>85</sup>

Avec trois atomes d'azote disponibles, les triazoles existent sous la forme de deux isomères, le 1,2,3-triazole et le 1,2,4-triazole. La capacité à former des liaisons selon dix modes de connexion distincts a permis d'aboutir à des MOFs présentant une grande richesse d'architectures cristallines. La grande majorité des composés décrits dans la littérature concerne les métaux divalents en raison de leur propension à accepter des atomes d'azote dans leur sphère de coordination.<sup>86</sup> Les nombreuses structures cristallines établies par le groupe de Zubieta illustrent très bien cette famille de MOFs à base de triazoles; leurs propriétés magnétiques ont été étudiées.<sup>87</sup>

<sup>82</sup>K. S. Park, Z. Ni, A. P. Côté, J. Y. Choi, R. Huang, F. J. Uribe-Romo, H. K. Chae, M. O'Keeffe and O. M. Yaghi, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.*, 2006, **103**, 10186–10191.

<sup>83</sup>A. Phan, C. J. Doonan, F. J. Uribe-Romo, C. B. Knobler, M. O'Keeffe and O. M. Yaghi, *Acc. Chem. Res.*, 2010, **43**, 58–67.

<sup>84</sup><http://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/691348?lang=fr&region=FR>

<sup>85</sup>R. Banerjee, A. Phan, B. Wang, C. Knobler, H. Furukawa, M. O'Keeffe and O. M. Yaghi, *Science*, 2008, **319**, 939–943.

<sup>86</sup>G. Aromí, L. a. Barrios, O. Roubeau and P. Gamez, *Coord. Chem. Rev.*, 2011, **255**, 485–546.

<sup>87</sup>W. Ouellette, B. S. Hudson, J. Zubieta, *Inorg. Chem.*, 2007, **46**, 4887–4904.

## 2.3 - Architectures à noyau tétrazole

L'atome d'azote ayant un effet électro-attracteur, une augmentation de leur nombre dans le cycle azole conduit à réduire son caractère basique, à rendre plus difficile sa protonation et par là même, à diminuer les valeurs des  $pK_A$  de déprotonation (Figure 22 gauche).<sup>88</sup> Les tétrazoles, composés de cycles à quatre atomes d'azote et un atome de carbone, voient ainsi leur  $pK_A$  de déprotonation s'approcher de 5, valeur proche de celles des acides carboxyliques. Cette similitude fait que les tétrazoles sont considérés comme de bons substitués des acides carboxyliques dans la synthèse de molécules à intérêt thérapeutique.<sup>89</sup> Par ailleurs, leur aromaticité, associée à un nombre important d'atomes d'azote disponibles, les rend privilégiés en élaboration de polymères de coordination. Les tétrazoles sous forme neutre ou déprotonée offrent un large panel de connexions possibles (Figure 22 droite). La forme neutre peut agir aussi bien comme un ligand dipontant ( $\mu_{2,3}$ ,  $\mu_{2,4}$  et  $\mu_{3,4}$ ) que tripontant ( $\mu_{2,3,4}$ ). La forme déprotonée dite tétrazolate peut également se lier à deux ( $\mu_{1,2}$ ,  $\mu_{2,3}$ ,  $\mu_{1,3}$ ), à trois ( $\mu_{1,2,3}$ ,  $\mu_{1,2,4}$ ), voire à quatre ( $\mu_{1,2,3,4}$ ) centres métalliques.

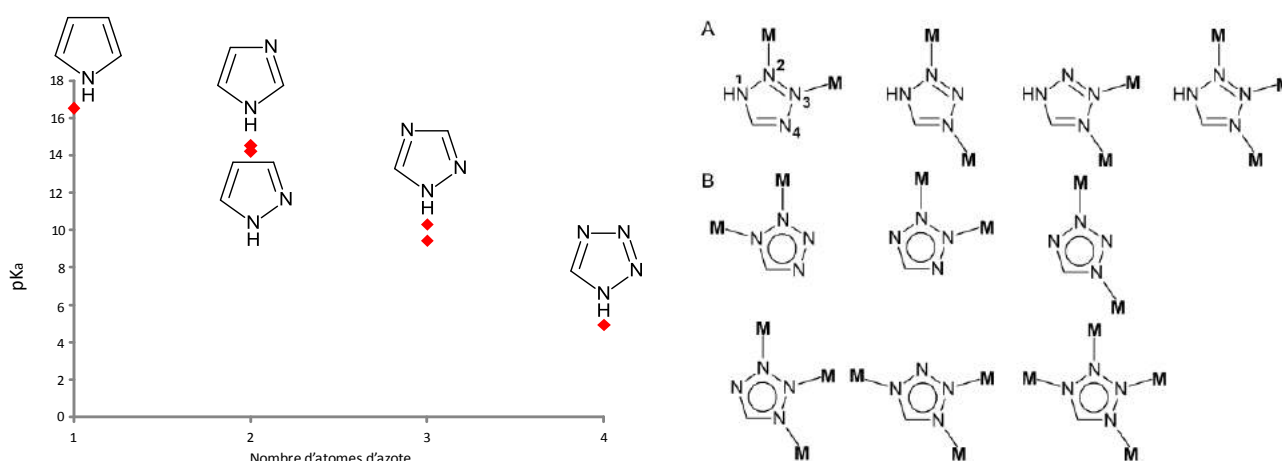


Figure 22 : Evolution du  $pK_A$  de déprotonation en fonction du nombre d'atomes d'azote dans les azoles. Modes de coordination du tétrazole (A) et de l'anion tétrazolate (B) (figures extraites de <sup>88</sup> et <sup>86</sup>).

Etant donné le caractère "versatile" des tétrazoles et tétrazolates du point de vue de leur connectivité, plusieurs centaines de MAFs sont décrits dans la littérature. La majeure partie présente des ligands bifonctionnels. Les réseaux à noyaux tétrazole sont plus rares et quelques-uns intègrent deux ligands différents. L'équipe de Long<sup>90</sup> a décrit de nombreux MAFs originaux en présence de molécules polytétrazoliques de symétrie variable tels que  $(Mn_2(bdt)Cl_2(DMF)_2) \cdot 1.5CH_3OH \cdot H_2O$  (Figure 23 gauche),  $(Cu(bdt)(DMF)) \cdot 0.25DMF \cdot CH_3OH$  (Figure 23 droite) ou  $Mn_3((Mn_4Cl)_3(btt)_8(CH_3OH)_{10})_2$  (Figure 12).

<sup>88</sup> A.R. Katritzky, C.R. Ramsden, J.A. Joule, V. V. Zhdanki, 'Handbook of Heterocyclic Chemistry', Elsevier, 2010.

<sup>89</sup> R. J. Herr, *Bioorg. Med. Chem.*, 2002, **10**, 3379–3393.

<sup>90</sup> M. Dinca, A.F. Yu and J.R. Long, *J. Am. Chem. Soc.*, 2006, **128**, 8904–8913.

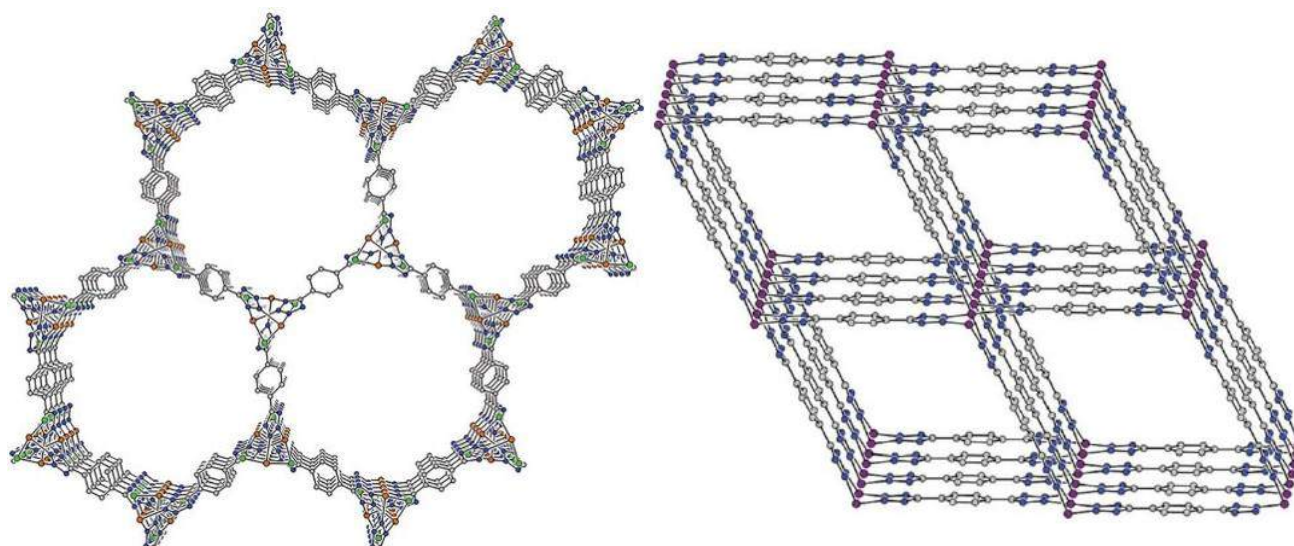


Figure 23 : Projection de la structure de  $Mn_2(bdt)Cl_2(DMF)_2$  (gauche) et de  $Cu(bdt)(DMF)$  (droite) (figures extraites de <sup>90</sup>).

### 3 - Les MOFs fluorés

#### 3.1 - Ligands fluorés

La fluoration des ligands organiques est une approche relativement courante pour l'obtention de réseaux MOFs fluorés. Les molécules organiques fluorées présentent une plus grande stabilité thermique comparativement aux homologues non fluorés grâce à l'énergie de liaison élevée du fluor avec l'atome de carbone :  $490 \text{ kJ.mol}^{-1}$  pour une liaison C-F contre  $410 \text{ kJ.mol}^{-1}$  pour une liaison C-H. Le premier MOF dont les ligands sont partiellement fluorés  $Cu(hfipbb)(H_2hfipbb)_{0.5}$  a été rapporté par Pan *et al.* en 2004. Sa structure présente une charpente interpénétrée tridimensionnelle à cavités monodimensionnelles.<sup>91</sup> Le groupe d'Omary a été un des pionniers dans l'étude de l'influence d'un ligand fluoré sur l'adsorption de gaz.<sup>92</sup> Nommés *Fluorous Metal-Organic Frameworks* (FMOFs), le premier membre de la série FMOF-1 formule  $Ag_2(Ag_4(Tz)_6)$  présente des cavités 1D et une capacité d'adsorption ( $H_2$ ), 2.3 wt% à 77 K et 64 bars, analogue à celles de MOFs non fluorés. Les équipes de Cheetham et Bu rapportent également l'apport de ligands organiques partiellement fluorés à l'adsorption d'hydrogène et dioxyde de carbone.<sup>93,94</sup> Etant donné qu'il n'existe pas systématiquement l'analogue non fluoré, il reste toutefois difficile d'affirmer que les MOFs fluorés présentent une capacité d'adsorption supérieure. Récemment, Pachfule *et al.* se sont intéressés à cette problématique en comparant l'adsorption de Co-INA-1 et Co-INA-2 aux analogues à isomères fluorés. Leur conclusion fait pencher la balance du côté des isotypes fluorés avec des valeurs un peu plus élevées de 1.97 et 0.82 wt% contre 1.90 et 0.52wt%

<sup>91</sup> L. Pan, M. B. Sander, X. Huang, J. Li, M. Smith, E. Bittner, B. Bockrath and J. K. Johnson, *J. Am. Chem. Soc.*, 2004, **126**, 1308–1309.

<sup>92</sup> C. Yang, X. Wang and M. A. Omary, *J. Am. Chem. Soc.*, 2007, **129**, 15454–15455.

<sup>93</sup> Z. Hulvey, D. A. Sava, J. Eckert and A. K. Cheetham, *Inorg. Chem.*, 2011, **50**, 403–405.

<sup>94</sup> D.-S. Zhang, Z. Chang, Y.-F. Li, Z.-Y. Jiang, Z.-H. Xuan, Y.-H. Zhang, J.-R. Li, Q. Chen, T.-L. Hu and X.-H. Bu, *Sci. Rep.*, 2013, **3**, 3312–3318.

(77 K et 1 bar).<sup>95</sup> Citons enfin le travail très récent de l'équipe de Fröba qui a synthétisé la variante isostructurale à ligand fluoré de la référence HKUST-1, nommée UHM-31. Ses capacités d'adsorption de H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> et CO<sub>2</sub> quelque peu supérieures à celles du HKUST-1, semblent démontrer une fois encore l'apport bénéfique du fluor à l'adsorption de gaz.<sup>96</sup>

### 3.2 - Réseaux fluorés

L'alternative aux ligands fluorés est l'incorporation du fluor sous forme anionique F<sup>-</sup> dans la construction d'architectures fluorées. Cet ajout peut se faire lors de la synthèse en acidifiant le milieu avec de l'acide fluorhydrique ou en utilisant des précurseurs inorganiques fluorés. Les atomes de fluor peuvent être pontants entre deux centres métalliques ou en position terminale, plus favorable à l'interaction avec des molécules hôtes.

Afin d'établir l'état de l'art des PCs fluorés 2D et 3D, une recherche sur la base de données Cambridge CSD a été effectuée en imposant différents critères :

- liaisons multiples M-X (M = Métal, X = N, F) où M est un cation métallique 3d,
- exclusion des atomes B, Br, P, S, Cl, des anions NO<sub>3</sub><sup>-</sup> et du groupement CF<sub>3</sub>.

Il ressort de cette recherche, datée du 11/04/2015, un peu plus d'une trentaine de composés démontrant que le domaine reste peu exploré (Tableau 5). Après avoir éliminé les espèces se trouvant dans les cavités, la porosité volumique des composés a pu être estimée à partir du logiciel Platon<sup>97</sup> (fonction 'Calc Solv'). Il apparaît que seule la moitié des composés présente une porosité au delà de 20% en volume si on suppose que leur structure reste intacte après que les cavités aient été vidées.

*Tableau 5 : Résultats de la recherche sur la base de données de Cambridge CSD des PCs fluorés en présence de ligands azotés. La colonne M correspond au métal environné par les atomes d'azote. La porosité est donnée en % volumique.*

	M	M <sup>n+</sup> /M <sup>m+</sup>	Dimens.	CSD code	Porosité (%)	Réf.
(Co <sub>5</sub> F <sub>2</sub> (dbdt) <sub>4</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>6</sub> )·2H <sub>2</sub> O	Co	Co <sup>2+</sup>	3D	BAKGEB	0	98
(CuSiF <sub>6</sub> (pyz) <sub>3</sub> )·2H <sub>2</sub> O	Cu	Cu <sup>2+</sup> /Si <sup>4+</sup>	2D	FUDQEB	8	99
Cu <sub>2</sub> NbOF <sub>5</sub> (pyz) <sub>2</sub>	Cu	Cu <sup>+</sup> /Nb <sup>5+</sup>	2D	CUWQUH	0	100
(Cu <sub>2</sub> F(HF)(HF) <sub>2</sub> (pyz) <sub>4</sub> )·[SbF <sub>6</sub> ] <sub>2</sub>	Cu	Cu <sup>2+</sup> /Sb <sup>5+</sup>	2D	RUKMEQ	35	101
(Cu(HF <sub>2</sub> )(pyz) <sub>2</sub> )·[SbF <sub>6</sub> ]	Cu	Cu <sup>2+</sup> /Sb <sup>5+</sup>	2D	SUPSIG	35	101
CuSiF <sub>6</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> (pyz)	Cu	Cu <sup>2+</sup> /Si <sup>4+</sup>	2D	FUDQAX	0	99
CuTiF <sub>6</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> (pyz)	Cu	Cu <sup>2+</sup> /Ti <sup>4+</sup>	2D	WAFQEA	0	102
(CuGeF <sub>6</sub> (4,4'-bpy) <sub>2</sub> )·8H <sub>2</sub> O	Cu	Cu <sup>2+</sup> /Ge <sup>4+</sup>	3D	AFEHUO	61	103

<sup>95</sup>P. Pachfule, Y. Chen, J. Jiang and R. Banerjee, *Chem. Eur. J.*, 2012, **18**, 688–694.

<sup>96</sup>K. Peikert, F. Hoffmann and M. Fröba, *CrystEngComm*, 2015, **17**, 353–360.

<sup>97</sup>A. L. Speck, *J. Appl. Cryst.*, 2003, **36**, 7–13.

<sup>98</sup>W. Ouellette, K. Darling, A. Prosvirin, K. Whitenack, K. R. Dunbar and J. Zubietta, *Dalton Trans.*, 2011, **40**, 12288–12300.

<sup>99</sup>K. Uemura, A. Maeda, T. K. Maji, P. Kanoo and H. Kita, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2009, 2329–2337.

<sup>100</sup>H. Lin and P. A. Maggard, *Cryst. Growth Des.*, 2010, **10**, 1323–1331.

<sup>101</sup>J. L. Manson, J. A. Schlueter, K. A. Funk, H. I. Southerland, B. Twamley, T. Lancaster, S. J. Blundell, P. J. Baker, F. L. Pratt, J. Singleton, R. D. McDonald, P. A. Goddard, P. Sengupta, C. D. Batista, L. Ding, C. Lee, M.-H. Whangbo, I. Franke, S. Cox, C. Baines and D. Trial, *J. Am. Chem. Soc.*, 2009, **131**, 6733–6747.

<sup>102</sup>P. A. Maggard, A. L. Kopf, C. L. Stern and K. R. Poeppelmeier, *CrystEngComm*, 2004, **6**, 451–457.

<sup>103</sup>S. I. Noro, R. Kitaura, M. Kondo, S. Kitagawa, T. Ishii, H. Matsuzaka and M. Yamashita, *J. Am. Chem. Soc.*, 2002, **124**, 2568–2583.



<b>(CuSiF<sub>6</sub>(4,4'-bpy)<sub>2</sub>)·5H<sub>2</sub>O</b>	Cu	Cu <sup>2+</sup> /Si <sup>4+</sup>	3D	AFEKAX	50	103
<b>(CuSiF<sub>6</sub>(4,4'-bpy)<sub>2</sub>)·8H<sub>2</sub>O</b>	Cu	Cu <sup>2+</sup> /Si <sup>4+</sup>	3D	GORWUF	50	104
<b>CuVF<sub>6</sub>(3-mepy)<sub>4</sub></b>	Cu	Cu <sup>2+</sup> /V <sup>4+</sup>	3D	ROHCIB	4	105
<b>(CuNbOF<sub>5</sub>(pyz)<sub>2</sub>)·pyr·H<sub>2</sub>O</b>	Cu	Cu <sup>2+</sup> /Nb <sup>5+</sup>	3D	ZOXZIV	31	106
<b>(CuNbOF<sub>4</sub>(bipy))·2H<sub>2</sub>O</b>	Cu	Cu <sup>+</sup> /Nb <sup>5+</sup>	3D	CUWRES	12	100
<b>CuSbF<sub>6</sub>(pyz)<sub>2</sub></b>	Cu	Cu <sup>+</sup> /Sb <sup>5+</sup>	3D	SUPSUS	0	101
<b>(CuVOF<sub>5</sub>(H<sub>2</sub>O)(pyz)<sub>2</sub>)·4H<sub>2</sub>O</b>	Cu	Cu <sup>2+</sup> /V <sup>5+</sup>	3D	CEHROY	22	107
<b>(CuVOF<sub>5</sub>(H<sub>2</sub>O)(pyz)<sub>3</sub>)·3H<sub>2</sub>O</b>	Cu	Cu <sup>2+</sup> /V <sup>5+</sup>	3D	CEHRUE	3	107
<b>CuVF<sub>3</sub>O(taz)</b>	Cu	Cu <sup>+</sup> /V <sup>4+</sup>	3D	FAFMEG	0	108
<b>Mn<sub>7</sub>F<sub>2</sub>(bta)<sub>6</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>12</sub></b>	Mn	Mn <sup>2+</sup>	2D	TIFVAG	1	109
<b>MnF<sub>3</sub>(4,4'-bipy)</b>	Mn	Mn <sup>3+</sup>	2D	WUXMOR	0	110
<b>[Hdma]·(Fe<sub>2</sub>F<sub>5</sub>(H<sub>2</sub>O)(Htaz)(taz))</b>	Fe	Fe <sup>2+</sup> /Fe <sup>3+</sup>	2D	AGOGUA	28	111
<b>Fe<sub>2</sub>F<sub>5</sub>(Htaz)</b>	Fe	Fe <sup>2+</sup> /Fe <sup>3+</sup>	3D	AGOGOU	0	111
<b>[Hdma]·(Fe<sub>2</sub>F<sub>5</sub>(taz)<sub>2</sub>)</b>	Fe	Fe <sup>3+</sup>	2D	AGOHAA	27	111
<b>V<sub>2</sub>F<sub>4</sub>O<sub>2</sub>(pyz)</b>	V	V <sup>4+</sup>	2D	LIPZER	0	112
<b>(ZnSiF<sub>6</sub>(4,4'-pbpy)<sub>2</sub>)·2MeOH·4H<sub>2</sub>O</b>	Zn	Zn <sup>2+</sup> /Si <sup>4+</sup>	2D	GELJEN	34	113
<b>ZnSiF<sub>6</sub>(pyz)<sub>2</sub></b>	Zn	Zn <sup>2+</sup> /Si <sup>4+</sup>	3D	FUDQIF	27	99
<b>(ZnSiF<sub>6</sub>(4,4'-bpy)<sub>2</sub>)·9H<sub>2</sub>O</b>	Zn	Zn <sup>2+</sup> /Si <sup>4+</sup>	3D	WONZIJ	58	114
<b>(ZnSiF<sub>6</sub>(4,4'-bpy)<sub>2</sub>)·3.3DMF</b>	Zn	Zn <sup>2+</sup> /Si <sup>4+</sup>	3D	ZESFUY	57	2
<b>(ZnF(amta)<sub>2</sub>)·1.7H<sub>2</sub>O</b>	Zn	Zn <sup>2+</sup>	3D	AWAREV	25	115
<b>(ZnF(taz))·2.1H<sub>2</sub>O</b>	Zn	Zn <sup>2+</sup>	3D	LATPIG	44	116
<b>ZnF(dmtz) (R-3c)</b>	Zn	Zn <sup>2+</sup>	3D	YUBFUX	17	117
<b>ZnF(dmtz) (I-42d)</b>	Zn	Zn <sup>2+</sup>	3D	YUBFUX01	0	117
<b>Zn<sub>3</sub>F<sub>2</sub>(am<sub>2</sub>taz)<sub>4</sub></b>	Zn	Zn <sup>2+</sup>	3D	VEWHIQ	0	118
<b>Zn<sub>2</sub>NiF<sub>2</sub>(am<sub>2</sub>taz)<sub>4</sub></b>	Zn	Zn <sup>2+</sup> /Ni <sup>2+</sup>	3D	ODUVIU	0	119
<b>ZnAlF<sub>5</sub>(Htaz)</b>	Zn	Zn <sup>2+</sup> /Al <sup>3+</sup>	3D	OLUZUR	0	120

La majorité des composés présentant une porosité remarquable est obtenue avec le ligand 4,4'-bipyridine pour former la série (M<sup>2+</sup>M<sup>4+</sup>F<sub>6</sub>(4,4'-bpy)<sub>2</sub>)·x*sol*v. (*sol*v. = H<sub>2</sub>O, DMF, MeOH) dont le premier PC est (ZnSiF<sub>6</sub>(4,4'-bpy)<sub>2</sub>)·3.3DMF (paragraphe 1.1 et Figure 1). Si les pores sont supposés vides, les composés atteignent des porosités théoriques allant de 49 à 61 %vol.

Onze phases à base de ligands de type azole sont répertoriées, le ligand le plus commun

<sup>104</sup>S. Noro, S. Kitagawa, M. Kondo and K. Seki, *Angew. Chemie Int. Ed.*, 2000, **39**, 2082–2084.

<sup>105</sup>T. Mahenthirarajah, Y. Li and P. Lightfoot, *Inorg. Chem.*, 2008, **47**, 9097–9102.

<sup>106</sup>P. Halasyamani, R. Heier, M. J. Willis, C. L. Stern and K. R. Poeppelmeier, *Zeitschrift für Anorg. und Allg. Chemie*, 1996, **622**, 479–485.

<sup>107</sup>R. Gautier, M. D. Donakowski and K. R. Poeppelmeier, *J. Solid State Chem.*, 2012, **195**, 132–139.

<sup>108</sup>O. V. Sharga, A. B. Lysenko, H. Krautscheid and K. V. Domasevitch, *Acta Crystallogr. Sect. C Cryst. Struct. Commun.*, 2010, **66**, 269–272.

<sup>109</sup>N. Liu, Q. Yue, Y. Wang, A. Cheng and E.-Q. Gao, *Dalton Trans.*, 2008, **3**, 4621–4629.

<sup>110</sup>J. Darriet, W. Massa, J. Peblar and R. Stief, *Solid State Sci.*, 2002, **4**, 1499–1508.

<sup>111</sup>M. Smida, C. Martineau, V. Pimenta, A. Hémon-Ribaud, L. Jouffret, M. Leblanc, M. Dammak, J.-M. Grenèche and V. Maisonneuve, *Dalton Trans.*, 2013, **42**, 15748–15755.

<sup>112</sup>F. H. Aidoudi, C. Black, K. S. A. Arachchige, A. M. Z. Slawin, R. E. Morris and P. Lightfoot, *Dalton Trans.*, 2014, **43**, 568–575.

<sup>113</sup>M. C. Suen, Z. K. Chan, J. D. Chen, J. C. Wang and C. H. Hung, *Polyhedron*, 2006, **25**, 2325–2332.

<sup>114</sup>M.-J. Lin, A. Jouaiti, N. Kyritsakas and M. W. Hosseini, *CrystEngComm*, 2009, **11**, 189–191.

<sup>115</sup>C. Su, A. M. Goforth, M. D. Smith, P. J. Pellechia, H. Loye and S. Carolina, *J. Am. Chem. Soc.*, 2004, 3576–3586.

<sup>116</sup>A. M. Goforth, C. Y. Su, R. Hipp, R. B. MacQuart, M. D. Smith and H. C. Zur Loye, *J. Solid State Chem.*, 2005, **178**, 2511–2518.

<sup>117</sup>A. X. Zhu, J. Bin Lin, J. P. Zhang and X. M. Chen, *Inorg. Chem.*, 2009, **48**, 3882–3889.

<sup>118</sup>A. Cadiau, C. Martineau, F. Taulelle and K. Adil, *J. Fluor. Chem.*, 2013, **150**, 104–108.

<sup>119</sup>S. Aguado, C. Aquino, C. Martineau, Y. V. Ryabchikov, V. Lysenko, E. A. Quadrelli, J. Canivet and D. Farrusseng, *CrystEngComm*, 2013, **15**, 9336–9339.

<sup>120</sup>A. Cadiau, C. Martineau, M. Leblanc, V. Maisonneuve, A. Hémon-Ribaud, F. Taulelle and K. Adil, *J. Mater. Chem.*, 2011, **21**, 3949–3951.

étant le triazole et ses dérivés aminés. L'association du zinc(II) à l'anion  $[taz]^-$  conduit au fluorure  $(ZnF(taz)) \cdot 2.1H_2O$  qui affiche, sans molécule d'eau, la meilleure porosité (44%vol) des MAFs connus (Figure 24 haut).<sup>116</sup> Seuls deux PCs non poreux,  $Mn_7F_2(bta)_6(H_2O)_{12}$  et  $(Co_5F_2(dbdt)_4(H_2O)_6) \cdot 2H_2O$  décrits par les groupes de Gao et Zubieta, présentent des ligands à noyau tétrazole (Figure 24bas).<sup>98,109</sup>

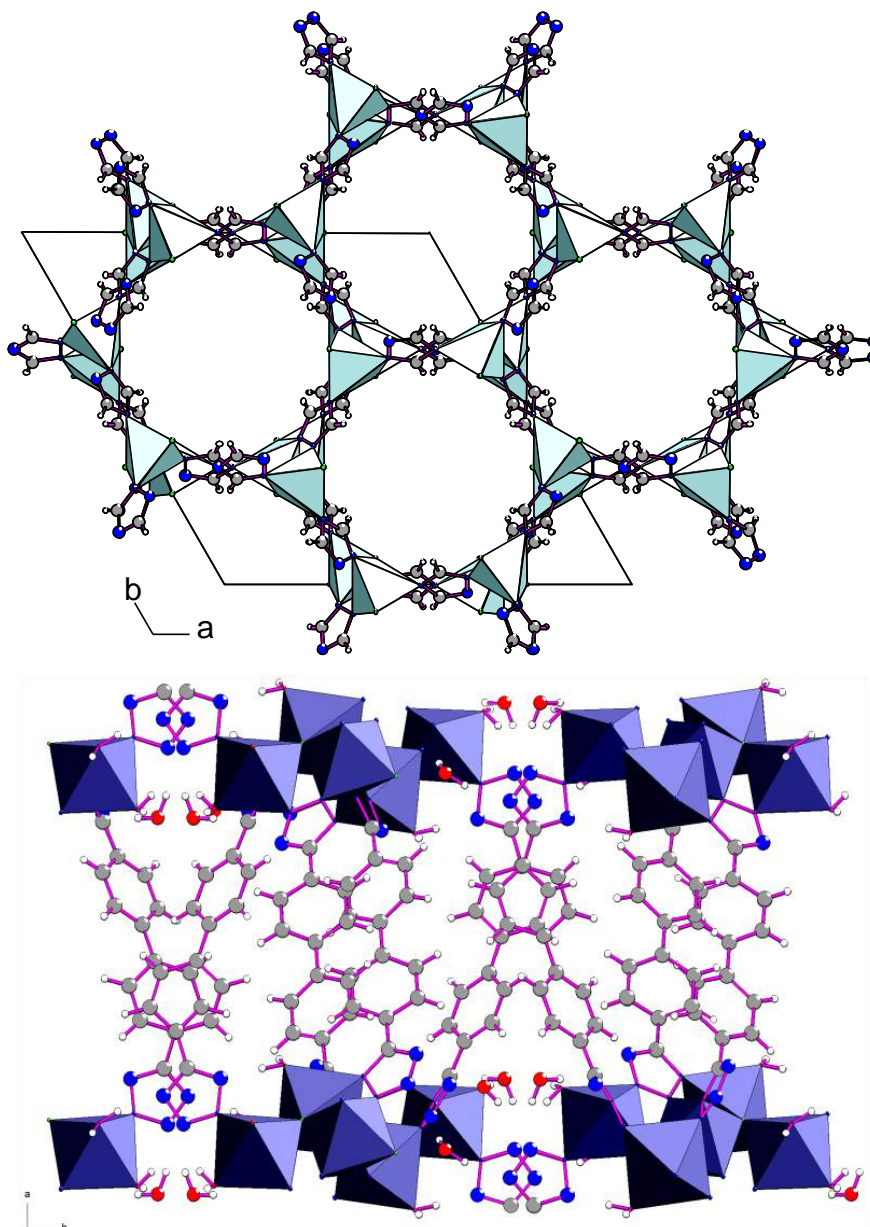


Figure 24 : Représentation de la structure  $ZnF(taz)^{116}$  (haut) et  $(Co_5F_2(dbdt)_4(H_2O)_6) \cdot 2H_2O^{98}$  (bas).

Il faut noter que d'autres réseaux fluorés incorporant des ligands azole sont rapportés si la recherche est étendue aux autres métaux du groupe 4d, tel  $(Cd_3(trz)_3F_2(H_2O)) \cdot 2.8H_2O$  décrit par le groupe de Zubieta.<sup>87</sup>

## 4 - Elaboration de fluorures hybrides à porosité variable

La littérature répertorie des milliers de MOFs dont la majorité est à base de métaux de transition divalents ( $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ...) et qui offrent des environnements variés conduisant à une grande diversité architecturale. Pour les cations de valence supérieure ( $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Zr}^{4+}$ ,  $\text{Ti}^{4+}$ ,  $\text{V}^{5+}$ ...), les MOFs sont, certes, moins abondants mais sont remarquables tant sur le plan des édifices structuraux qu'en termes de propriétés (MIL-53, MIL-100 et MIL-101).<sup>121</sup> Les réseaux partiellement fluorés sont, quant à eux, bien peu fréquents et ceux purement fluorés sont rares. En effet, si la littérature est relativement abondante en matière de PCs fluorés, ils sont pour la plus grande part basés sur des réseaux hybrides de *Classe I*.<sup>122</sup> Cadiau *et al.* puis Lhoste *et al.* ont récemment mis en évidence plusieurs PCs fluorés avec des réseaux organique-inorganique de dimensionnalités 0D à 3D.<sup>120,123</sup> Cependant, selon la définition IUPAC, ces réseaux non poreux seront plutôt qualifiés de réseaux de coordination (cf.1.1 -). Ce bilan résume à lui seul un champ d'investigation quasiment vierge de la recherche de MOF fluorés.

Afin de créer des architectures originales susceptibles de propriétés prometteuses, le choix raisonné des cations métalliques et des ligands s'est appuyé sur cet état de l'art. Pour les cations métalliques, la stratégie adoptée pour ce travail de thèse a consisté à associer un métal divalent, ayant une forte affinité pour les atomes d'azote, et un métal trivalent, à valence mixte éventuellement, les deux métaux étant de faible toxicité. Pour respecter ces critères, le choix s'est logiquement porté vers le zinc et le fer. Il faut remarquer que l'ajout de HF dans le milieu réactionnel conduit fréquemment à des pH relativement bas. Ce paramètre important pour obtenir des édifices dont le ligand est déprotoné a conduit à privilégier des molécules organiques à base de noyaux azotés présentant les valeurs de  $\text{pK}_\text{A}$  les plus faibles. Les noyaux tétrazoles s'inscrivent donc parfaitement dans cette stratégie compte tenu de leur  $\text{pK}_\text{A}$  de déprotonation proche de 5. De plus, la présence de 4 atomes d'azote sur les 5 atomes du noyau azole doit favoriser l'établissement de liaisons avec les cations métalliques. Afin d'élaborer des architectures à topologie originale, les ligands de type tétrazole ont été sélectionnés selon les critères suivants :

- posséder au moins 2 cycles tétrazoles afin de pouvoir agir en tant que ligand pontant,
- contenir un pseudo axe de symétrie d'ordre  $n$  ou  $-n$  perpendiculaire au plan moyen du ligand,
- ne pas présenter de groupements autres que tétrazole qui pourraient introduire un encombrement stérique néfaste à l'établissement de liaisons M-N,
- les cycles ne doivent pas être séparés par de longues chaînes alcanes pour éviter d'affaiblir la stabilité thermique du matériau final ainsi que réduire le risque d'interpénétration des réseaux.

La sélection des ligands selon ces critères préétablis a conduit à identifier cinq molécules dont la taille croissante s'inspire, entre autres, de la stratégie de chimie d'échelle initiée par

<sup>121</sup> T. Devic and C. Serre, *Chem. Soc. Rev.*, 2014, **43**, 6097–6115.

<sup>122</sup> K. Adil, M. Leblanc, V. Maisonneuve and Philip Lightfoot, *Dalton Trans.*, 2010, **39**, 5983–5993.

<sup>123</sup> J. Lhoste, K. Adil, A. Le Bail, M. Leblanc, A. Hémon-Ribaud and V. Maisonneuve, *J. Fluor. Chem.*, 2012, **134**, 29–34.

l'équipe de Yaghi (cf. 1.2 -). Celles-ci étant non commerciales, leur synthèse a dû être engagée et sera abordée en détail au Chapitre 3. Le choix s'est porté de plus vers le 5-aminotétrazole, une molécule monocyclique disponible commercialement, au lieu du 1H-tétrazole qui présente un caractère explosif et n'est disponible qu'en solution dans l'acétonitrile.

En résumé, les six ligands choisis et représentés à la Figure 25 sont :

- le 5-aminotétrazole (*Hamtetraz*),
- le 1,4-benzèneditétrazole ( $H_2bdt$ ) comportant un cycle benzénique substitué en position *para* par deux tétrazoles et présentant une symétrie d'ordre 2,
- le 4,4'-dibenzèneditétrazole ( $H_2dbdt$ ) qui ajoute un cycle benzénique à  $H_2bdt$ ,
- le 9,10-anthracène-ditétrazole ( $H_2adt$ ) comportant un noyau anthracène di-substitué par des cycles tétrazole,
- le 1,3,5-benzènetristétrazole ( $H_3btt$ ) présentant un axe de symétrie d'ordre 3 et comportant un benzène tri-substitué par des noyaux tétrazole,
- le tetrakis-tétrazole-phénylémthane ( $H_4ttpm$ ) présentant un axe de symétrie -4 et comportant un noyau tétraphénylémthane dont chaque cycle est substitué en *para* par un groupement tétrazole.

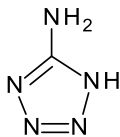
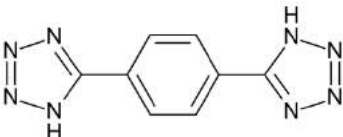
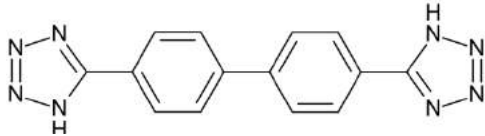
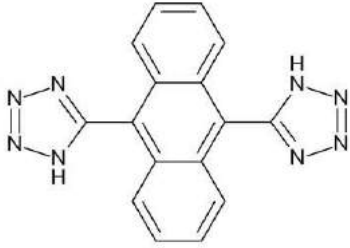
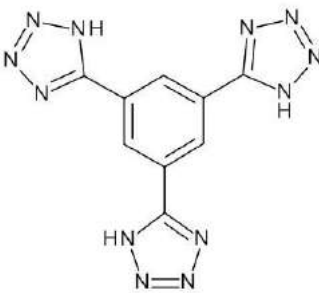
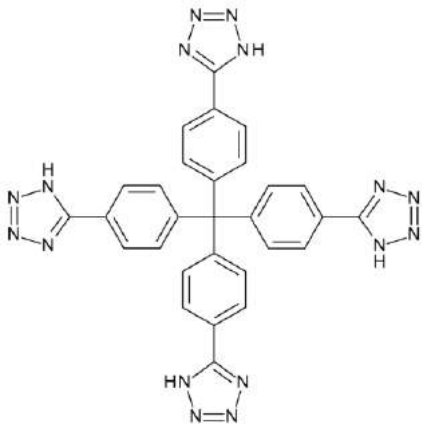
Symétrie d'ordre 1	Symétrie d'ordre 2	
 <i>Hamtetraz</i>	 $H_2bdt$	 $H_2dbdt$
Symétrie d'ordre 2	Symétrie d'ordre 3	Symétrie d'ordre -4
 $H_2adt$	 $H_3btt$	 $H_4ttpm$

Figure 25 : Représentation des ligands de type tétrazole sélectionnés pour la synthèse de MOFs fluorés.



## CHAPITRE II

### Polymères de coordination à noyau azole monocyclique : le ligand 5-aminotétrazole

Ce chapitre présente les résultats de l'exploration de systèmes chimiques en présence du ligand à noyau azole monocyclique, le 5-aminotétrazole. Divers paramètres de synthèse jouant un rôle important dans la condensation de fluorures hybrides, tels que la température, la composition du milieu, la nature des cations métalliques ( $\text{Zn}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$  et  $\text{Zn}^{2+}$  seul) et du solvant, ont été étudiés. Cette investigation met en évidence douze nouveaux fluorures hybrides de *Classes I et II*, dont six sont de type MOF.



## 1 - Polymères de coordination à noyau 5-aminotétrazole

Les noyaux du type triazole et tétrazole monocycliques sont particulièrement intéressants car ces ligands conduisent à des structures de porosité significative, caractéristique essentielle pour des propriétés de stockage. A ce jour, 24 polymères de coordination incorporant le ligand 5-aminotétrazole sont cités dans la littérature (cf. Annexe III). Parmi les phases décrites, la plus grande partie est construite à l'aide de métaux de transition 4d, tels que le cadmium, dont un composé fluoré.<sup>1</sup> Les matériaux restants sont bâtis à partir de métaux de transition 3d, majoritairement le zinc, sans que des réseaux fluorés soient toutefois décrits.

Le travail présenté au cours de ce chapitre apporte une contribution conséquente au catalogue des polymères de coordination fluorés à noyau 5-aminotétrazole.

## 2 - Décomposition du ligand organique et du solvant

Sous certaines conditions, les ligands organiques ainsi que le solvant subissent des réactions de décomposition en donnant des espèces chargées qui peuvent entrer dans la sphère de coordination du métal ou être localisées dans des cavités.

### 2.1 - Fragmentation du 5-aminotétrazole

Avec 82.3 wt% d'azote dans sa constitution, le 5-aminotétrazole est un hétérocycle particulièrement intéressant en tant que générateur de gaz. Bien que stable à pression atmosphérique et température ambiante, le 5-aminotétrazole soumis à des conditions de température et pression plus élevées se décompose en plusieurs fragments. De nombreux auteurs ont étudié cette décomposition thermique en mettant en évidence que les principaux produits de la réaction sont dépendants du tautomérisme 1H-2H et amino-imino (Figure 1) du 5-aminotétrazole.<sup>2,3</sup>

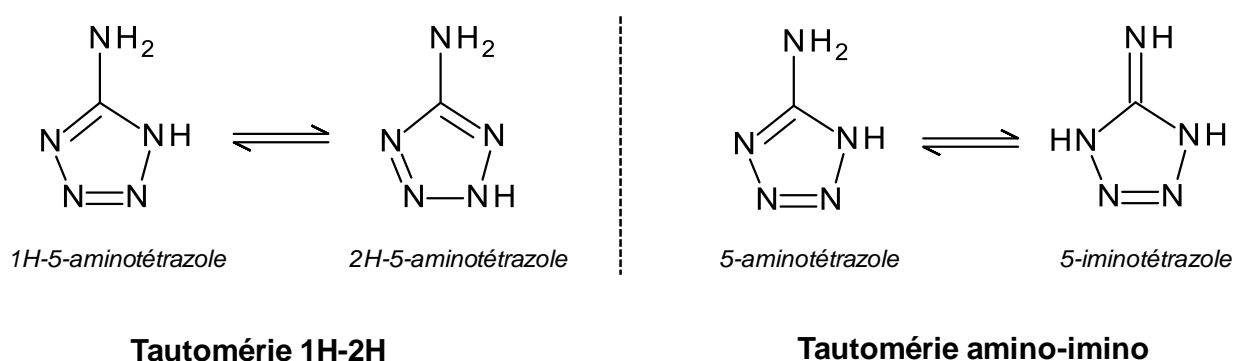


Figure 1 : Tautomérisation du 5-aminotétrazole.

<sup>1</sup> P. Pan, C.-F. Sun, S.-M. Chen and Y. Yao, *Inorg. Chem. Commun.*, 2011, **14**, 1333–1336.

<sup>2</sup> V. G. Kiselev and N. P. Gritsan, *J. Phys. Chem. A*, 2009, **113**, 3677–3684.

<sup>3</sup> A. I. Lesnikov, O. A. Ivashkevich, S. V. Levchik, A. I. Balabanovich, P. N. Gaponik and A. A. Kulak, *Thermochim. Acta*, 2002, **388**, 233–251.



Les principaux produits de décomposition des deux isomères amino- et iminotétrazole sont  $\text{HN}_3$  et  $\text{N}_2$  gazeux, issus de deux voies de décomposition distinctes illustrées sur la Figure 2. La voie privilégiée de décomposition est l'éclatement du cycle tétrazole pour former  $\text{N}_2$  et simultanément l'espèce métastable  $\text{CH}_3\text{N}_3$ .<sup>4</sup> Il est estimé que dans le milieu de synthèse cette espèce métastable évolue vers la forme  $(\text{CN}_3\text{H}_6)^+$  ou ion guanidinium  $[\text{Hgua}]^+$ , celui-ci étant fréquemment inséré dans la structure hybride. Paletsky *et al.* ont également identifié  $\text{NH}_3$  en faible concentration par rapport aux autres produits de décomposition. La formation de  $\text{NH}_3$  et son évolution vers la forme  $\text{NH}_4^+$  dans le milieu réactionnel sont plausibles car le fragment  $\text{NH}_4^+$  a été identifié dans le réseau de plusieurs architectures.<sup>4</sup>

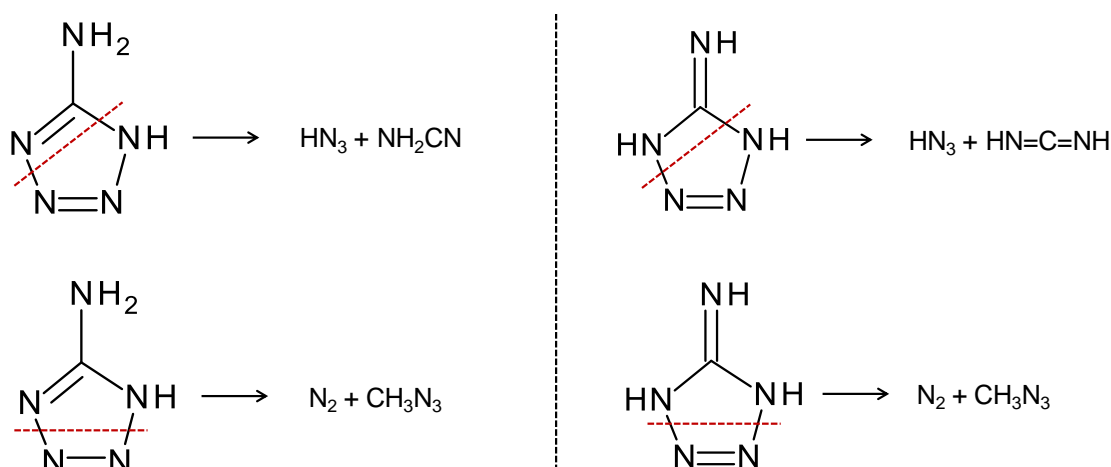


Figure 2 : Schéma de décomposition du 5-aminotétrazole (gauche) et du 5-iminotétrazole (droite).

## 2.2 - Hydrolyse du N,N-diméthylformamide (DMF)

Le N,N-diméthylformamide (DMF) est hydrolysable, tant en conditions basiques qu'acides.<sup>5</sup> Il est estimé qu'en milieu acide et sous l'action de la température, la réaction se déroule selon l'équation<sup>6</sup> :

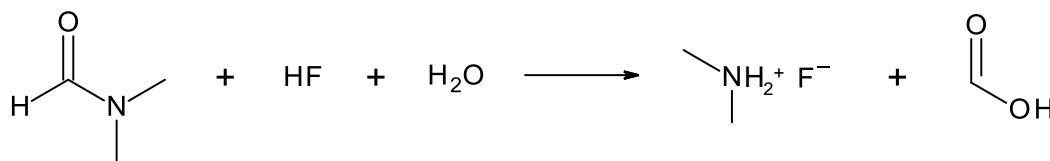


Figure 3 : Equation d'hydrolyse du N,N-diméthylformamide en solution de HF.

Divers auteurs décrivent des structures dont la charpente anionique est stabilisée par la présence du cation  $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2]^+$  ou  $[\text{Hdma}]^+$ .<sup>7,8</sup> D'autre part, la base conjuguée de l'acide formique, l'anion  $(\text{HCOO})^-$ , peut aussi être insérée au sein de réseaux, agissant en tant que ligand de type carboxylate pontant entre deux centres métalliques.<sup>9</sup>

<sup>4</sup>A. A. Paletsky, N. V. Budachev and O. P. Korobeinichev, *Kinet. Catal.*, 2009, **50**, 627–635.

<sup>5</sup>B. C. Challis and J. A. Challis, in *The Chemistry of amides*, 1970, pp. 731–857.

<sup>6</sup>T. Cottineau, M. Richard-Plouet, J. Mevellec and L. Brohan, *J. Phys. Chem. C*, 2011, **115**, 12269–12274.

<sup>7</sup>M. E. Medina, Y. Dumont, J.-M. Grenèche and F. Millange, *Chem. Commun.*, 2010, **46**, 7987–7989.

<sup>8</sup>A. Thirumurugan, W. Li and A. K. Cheetham, *Dalt. Trans.*, 2012, **41**, 4126–4134.

<sup>9</sup>P. Jain, N. Dalal, B. Toby, H. Kroto and A. Cheetham, *J. Am. Chem. Soc.*, 2008, **130**, 10450–10451.

### 3 - Système $\text{ZnF}_2/\text{FeF}_3$ -Hamtetraz- $\text{HF}_{\text{aq}}$ -DMF

L'exploration du système  $\text{ZnF}_2/\text{FeF}_3$ -Hamtetraz- $\text{HF}_{\text{aq}}$ -DMF a été effectuée en conditions solvothermales dans le DMF à 160°C pendant 72h. Afin d'établir les domaines de cristallisation, vingt huit compositions de rapport molaire variable ont été étudiées en microautoclave. Le rapport molaire  $[\text{Zn}^{\text{II}}]/[\text{Fe}^{\text{III}}]$  est pris égal à l'unité et la concentration  $[\text{Zn}^{\text{II}}]+[\text{Fe}^{\text{III}}]$  est fixée à 0.15 mol.L<sup>-1</sup>. Le diagramme ternaire met en évidence sept domaines de cristallisation recelant sept nouvelles phases (Figure 4). Pour deux d'entre elles, les efforts pour déterminer les structures ont échoué en raison, d'une part, de l'absence de cristaux et, d'autre part, de la présence d'impuretés de nature inconnue, rendant impossible la résolution structurale par la méthode *ab initio* sur poudre. Cinq nouvelles phases cristallisées sont donc identifiées :

- deux hybrides de *Classe I* :  $[\text{Hdma}] \cdot (\text{ZnFe}^{\text{III}}(\text{H}_2\text{O})_4\text{F}_6)$  (1)  
 $[\text{Hdma}] \cdot [\text{Hgua}]_2 \cdot (\text{Fe}^{\text{III}}\text{F}_6) \cdot \text{H}_2\text{O}$  (2)
- trois hybrides de *Classe II* :  $[\text{Hdma}]_2 \cdot [\text{Hgua}] \cdot [\text{NH}_4] \cdot (\text{ZnFe}^{\text{III}}\text{F}_5(\text{amtetraz})_2)_2$  (3)  
 $[\text{Hdma}]_2 \cdot (\text{Zn}_{1.6}\text{Fe}^{\text{II}}_{0.4}\text{Fe}^{\text{III}}\text{F}_6(\text{amtetraz})_3)$  (4)  
 $[\text{Hdma}] \cdot (\text{Zn}_4\text{F}_5(\text{amtetraz})_4)$  (5)

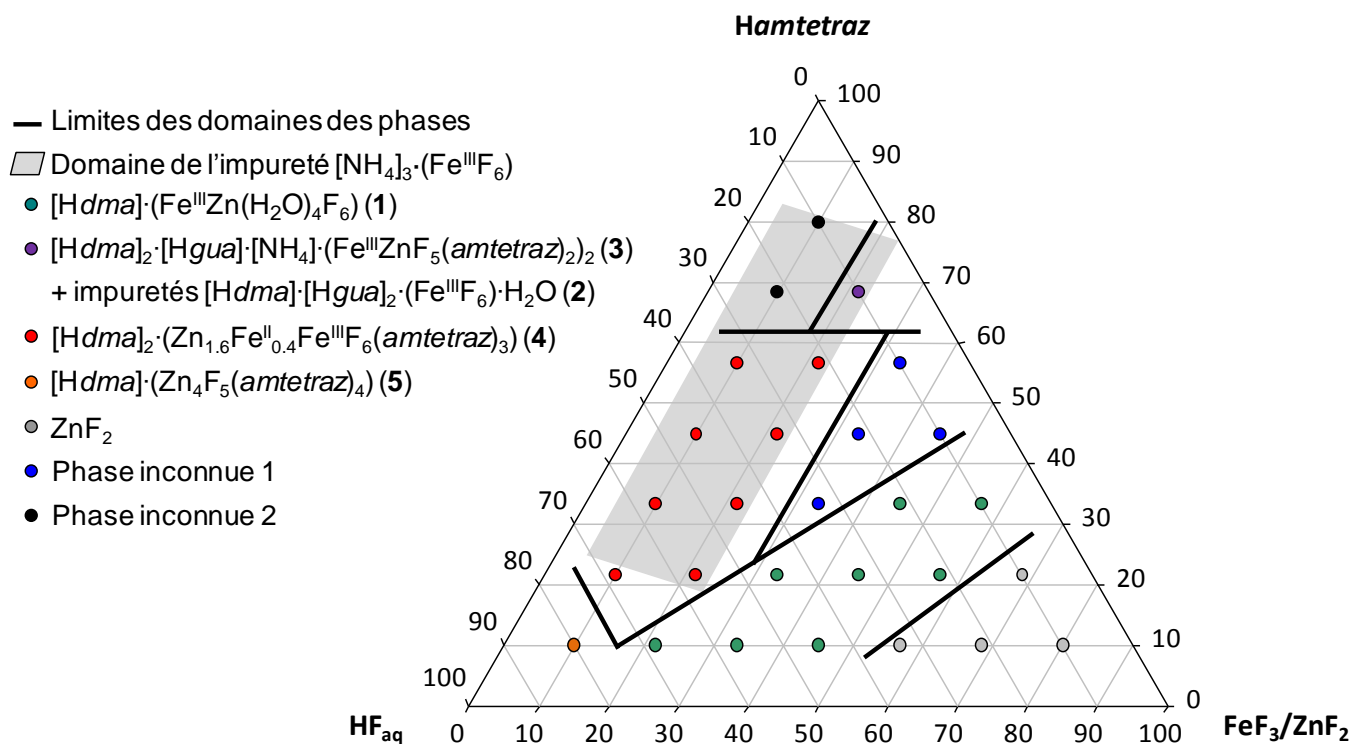


Figure 4 : Domaines de cristallisation du système  $\text{ZnF}_2/\text{FeF}_3$ -Hamtetraz- $\text{HF}_{\text{aq}}$ -DMF à 160°C.

Toutes les phases sont stabilisées par la présence de cations  $[\text{Hdma}]^+$ , issus de la décomposition du DMF. Seuls,  $[\text{Hdma}]_2 \cdot (\text{Zn}_{1.6}\text{Fe}^{\text{II}}_{0.4}\text{Fe}^{\text{III}}\text{F}_6(\text{amtetraz})_3)$  (4) et  $[\text{Hdma}] \cdot (\text{Zn}_4\text{F}_5(\text{amtetraz})_4)$  (5), possèdent une architecture tridimensionnelle poreuse.

### 3.1 - $[Hdma] \cdot (ZnFe^{III}(H_2O)_4F_6) (1)$

$[Hdma] \cdot (ZnFe^{III}(H_2O)_4F_6)$  est un solide marron préparé dans un large domaine de composition à 160°C pendant 72 h. La meilleure combinaison pour obtenir un composé pur correspond aux rapports molaires  $ZnF_2/FeF_3/HF_{aq}/Hamtetraz$  de 16.65/16.65/56.67/10, soit 7.8 mg de  $ZnF_2$ , 8.5 mg de  $FeF_3$ , 0.527 mL de  $HF_{4\%}$ , 1 mL de DMF et 15.5 mg de 5-aminotétrazole monohydrate. Les cristaux de  $[Hdma] \cdot (ZnFe^{III}(H_2O)_4F_6)$  se présentent sous la forme de parallélépipèdes et la structure a été déterminée dans le groupe d'espace *Cmcm* (63).

Tableau 1 : Données cristallographiques de  $[Hdma] \cdot (ZnFe^{III}(H_2O)_4F_6) (1)$ .

Formule brute	$ZnFeF_6O_4NC_2H_{16}$
Masse molaire (g.mol <sup>-1</sup> )	353.38
Système, groupe d'espace	Orthorhombique, <i>Cmcm</i>
<i>a</i> (Å), <i>b</i> (Å), <i>c</i> (Å)	10.3201(2), 7.4194(1) 15.0123(3)
Volume (Å <sup>3</sup> ), Z	1149.48(4), 4
$\rho_{calc}$ (g.cm <sup>-3</sup> )	2.042
$\mu$ (mm <sup>-1</sup> )	3.425
Température (K)	296
Taille du cristal (mm <sup>3</sup> )	0.19x0.18x0.09
Longueur d'onde (Å)	MoK $\alpha$ , 0.71073
$\theta$ (°)	3.38 – 30.52
Domaine des indices <i>hkl</i>	-14 ≤ <i>h</i> ≤ 14, -10 ≤ <i>k</i> ≤ 10, -21 ≤ <i>l</i> ≤ 21
Réflexions mesurées, uniques	956, 841
Paramètres affinés	45
$R_1$ , $wR_2$ , Facteur de qualité de l'affinement	0.0185, 0.0557, 1.275
$\Delta\rho_{min} / \Delta\rho_{max}$ (e.Å <sup>-3</sup> )	-0.236 / 0.255

Tableau 2 : Distances interatomiques (Å) dans  $[Hdma] \cdot (ZnFe^{III}(H_2O)_4F_6) (1)$ .

Zn(1)-F(1) x2	2.048(1)
Zn(1)-O <sub>w</sub> (1) x4	2.090(1)
Fe(1)-F(2) x2	1.932(1)
Fe(1)-F(1) x2	1.937(1)
C(1)-N(1) x2	1.474(3)

Tableau 3 : Distances D-H...A (D = N, O ; A = O<sub>w</sub>, F) et angles de liaison dans  $[Hdma] \cdot (ZnFe^{III}(H_2O)_4F_6) (1)$ .

D-H (D = N, O)	d(H...A) (Å)	<DHA> (°)	d(N...F) (Å)	A = O, F
N(1)-H(2)A x2	2.35	143.1	3.11(1)	O <sub>w</sub> (1)
N(1)-H(2)B x2	2.35	143.1	3.11(1)	O <sub>w</sub> (1)
O <sub>w</sub> (1)-H <sub>w</sub> (1)	1.80	166.8	2.64(1)	F(2)
O <sub>w</sub> (1)-H <sub>w</sub> (2)	1.72	170.9	2.62(1)	F(2)

$[Hdma] \cdot (ZnFe^{III}(H_2O)_4F_6)$ , hybride de Classe I, est isostructural de  $[Hdma] \cdot (Fe^{II}Fe^{III}(H_2O)_4F_6)$ .<sup>10</sup> La structure comporte des chaînes anioniques *trans*  $_{\infty}[ZnFe(H_2O)_4F_6]^{-}$  avec alternance d'octaèdres  $Fe^{III}F_6$  et  $ZnF_2(H_2O)_4$ , liés par deux sommets opposés constitués d'atomes de fluor F(1) pontants (Figure 5 gauche). La stabilité du réseau est assurée par des liaisons hydrogène entre les atomes de fluor terminaux F(2), les molécules d'eau et les cations diméthylammonium O<sub>w</sub>(1)-H...F(2) ( $\approx 2.63$  Å), N(1)-H...F(1) ( $\approx 3.16$  Å) et C(1)-H...F ( $\approx 3.37$  Å) (Figure 5 droite).

<sup>10</sup>M. Smida, J. Lhoste, V. Pimenta, A. Hémon-Ribaud, L. Jouffret, M. Leblanc, M. Dammak, J.-M. Grenèche and V. Maisonneuve, *Dalton Trans.*, 2013, **42**, 15748–15755.

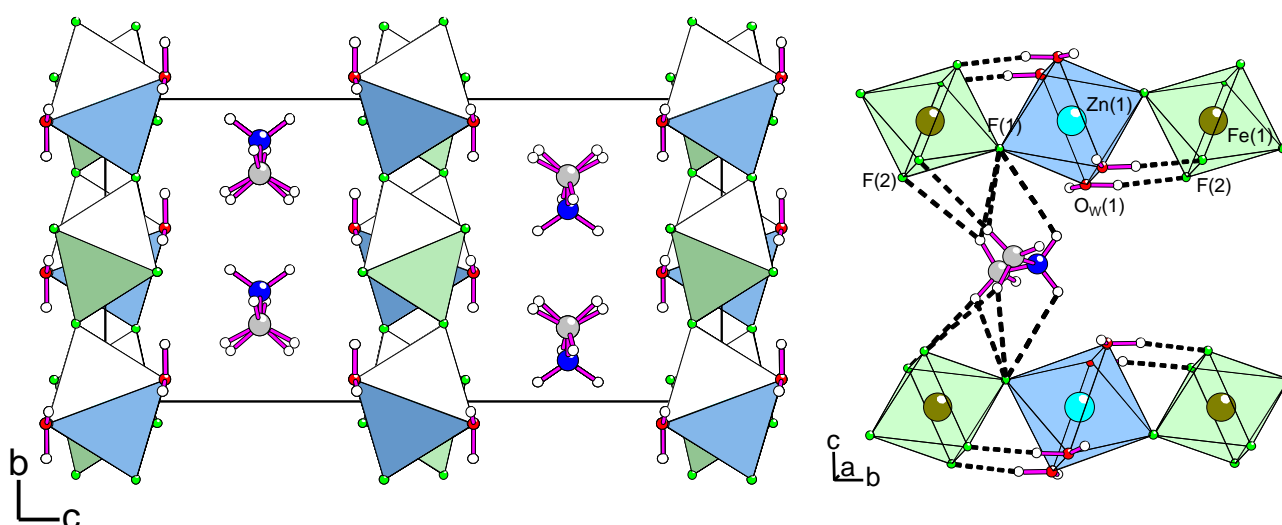


Figure 5 : Projection selon [100] de la structure de  $[Hdma] \cdot (ZnFe^{III}(H_2O)_4F_6)$  (1) (gauche) et liaisons hydrogène des cations diméthylammonium et des molécules d'eau.

### 3.2 - $[Hdma] \cdot [Hgua]_2 \cdot (Fe^{III}F_6) \cdot H_2O$ (2)

Les cristaux de  $[Hdma] \cdot [Hgua]_2 \cdot (Fe^{III}F_6) \cdot H_2O$  sous forme de plaquettes marron sont trouvés en très faible quantité pour les rapports molaires  $ZnF_2/FeF_3/HF_{aq}/Hamtetraz$  de 10.84/10.84/10/68.33 après 72 h de réaction à 160°C. Cette phase de structure orthorhombique (groupe d'espace  $Pbca$  (61)) coexiste avec  $[Hdma]_2 \cdot [Hgua] \cdot [NH_4] \cdot (ZnFe^{III}F_5(amtetraz)_2)_2$  (3).

Tableau 4 : Données cristallographiques de  $[Hdma] \cdot [Hgua]_2 \cdot (Fe^{III}F_6) \cdot H_2O$  (2).

Formule brute	$FeF_6ON_7C_4H_{22}$
Masse molaire ( $g \cdot mol^{-1}$ )	354.10
Système, groupe d'espace	Orthorhombique, $Pbca$
$a$ (Å), $b$ (Å), $c$ (Å)	10.5434(7), 10.4551(7), 26.510(2)
Volume ( $Å^3$ ), $Z$	2922.3(4), 8
$\rho_{calc.}$ ( $g \cdot cm^{-3}$ )	1.610
$\mu$ ( $mm^{-1}$ )	1.103
Température (K)	296
Taille du cristal ( $mm^3$ )	0.27 x 0.23 x 0.10
Longueur d'onde (Å)	$MoK_{\alpha}$ , 0.71073
$\theta$ (°)	1.54 - 28.72
Domaine des indices $hkl$	$-14 \leq h \leq 14, -14 \leq k \leq 14, -35 \leq l \leq 35$
Réflexions mesurées, uniques	3730, 2696
Paramètres affinés	181
$R_1, wR_2$ , Facteur de qualité de l'affinement	0.0334, 0.0943, 1.098
$\Delta\rho_{min} / \Delta\rho_{max}$ ( $e \cdot Å^{-3}$ )	-0.661 / 0.582

Tableau 5 : Distances interatomiques (Å) dans  $[Hdma] \cdot [Hgua]_2 \cdot (Fe^{III}F_6) \cdot H_2O$  (2).

Fe(1)-F(6)	1.910(2)	C(1)-N(2)	1.310(3)	N(7)-C(4)	1.468(4)
Fe(1)-F(5)	1.912(1)	C(1)-N(1)	1.320(3)		
Fe(1)-F(1)	1.929(2)	C(1)-N(3)	1.324(3)	N(7)-C(3)	1.476(4)
Fe(1)-F(2)	1.931(2)	C(2)-N(4)	1.314(3)		
Fe(1)-F(3)	1.932(2)	C(2)-N(6)	1.320(3)		
Fe(1)-F(4)	1.942(1)	C(2)-N(5)	1.327(3)		

$[\text{Hdma}] \cdot [\text{Hgua}]_2 \cdot (\text{Fe}^{\text{III}}\text{F}_6) \cdot \text{H}_2\text{O}$  est un hybride de *Classe I*, constitué d'octaèdres  $\text{Fe}^{\text{III}}\text{F}_6$  isolés, de molécules d'eau libres et de cations  $[\text{Hdma}]^+$  et  $[\text{Hgua}]^+$  respectivement issus de la décomposition du DMF et du 5-aminotétrazole (Figure 6). Les distances  $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-F}$  (Tableau 5) sont en accord avec les distances déjà décrites dans la littérature pour de nombreux fluorures contenant des anions  $\text{Fe}^{\text{III}}\text{F}_6^{3-}$  isolés.<sup>11,12</sup> Les polyèdres  $\text{FeF}_6$  sont faiblement liés aux cations organiques et aux molécules d'eau par des liaisons hydrogène  $\text{N-H} \cdots \text{A}$  ( $\text{A} = \text{F}, \text{O}$ ) (2.65 à 3.22 Å) et  $\text{O}_w\text{-H} \cdots \text{F}$  (2.76 à 2.87 Å). Les molécules d'eau isolées interagissent par des liaisons hydrogène avec deux atomes de fluor et un groupement  $\text{NH}_2^+$  des cations guanidinium (Figure 7). Les cations  $[\text{Hgua}]^+$  présentent une configuration triangulaire plane tandis que les atomes d'azote et carbone des cations  $[\text{Hdma}]^+$  sont en géométrie tétraédrique.

Tableau 6 : Distances  $\text{D-H} \cdots \text{A}$  ( $\text{D} = \text{N}, \text{O}$ ;  $\text{A} = \text{O}_w, \text{F}$ ) et angles de liaison dans  $[\text{Hdma}] \cdot [\text{Hgua}]_2 \cdot (\text{Fe}^{\text{III}}\text{F}_6) \cdot \text{H}_2\text{O}$  (2).

D-H ( $\text{D} = \text{N}, \text{O}$ )	$\text{d}(\text{H} \cdots \text{A})$ (Å)	$\angle \text{DHA}$ (°)	$\text{d}(\text{D} \cdots \text{F})$ (Å)	$\text{A} = \text{O}, \text{F}$
N(1)-H(1)A	2.05	163.4	2.88(1)	F(1)
N(1)-H(1)B	2.01	169.2	2.87(1)	O(1) <sub>w</sub>
N(2)-H(2)A	2.12	150.9	2.90(1)	F(6)
N(2)-H(2)A	2.55	135.2	3.22(1)	F(5)
N(2)-H(2)B	2.02	159.8	2.84(1)	F(5)
N(3)-H(3)A	2.01	169.1	2.86(1)	F(1)
N(3)-H(3)B	2.05	148.8	2.82(1)	F(1)
N(4)-H(4)A	1.96	176.7	2.82(1)	F(3)
N(4)-H(4)B	1.99	159.3	2.82(1)	F(5)
N(5)-H(5)A	2.21	165.5	3.05(1)	F(2)
N(5)-H(5)B	2.01	162.6	2.84(1)	F(3)
N(6)-H(6)A	1.95	163.9	2.79(1)	F(2)
N(6)-H(6)B	2.14	150.5	2.92(1)	F(4)
N(6)-H(6)B	2.54	139.3	3.24(1)	F(3)
O(1) <sub>w</sub> -H(1) <sub>WB</sub>	2.09	150.2	2.87(1)	F(2)
O(1) <sub>w</sub> -H(1) <sub>WA</sub>	1.95	161.7	2.76(1)	F(4)
N(7)-H(7)A	1.84	162.4	2.72(1)	F(4)
N(7)-H(7)B	1.76	168.3	2.65(1)	F(6)

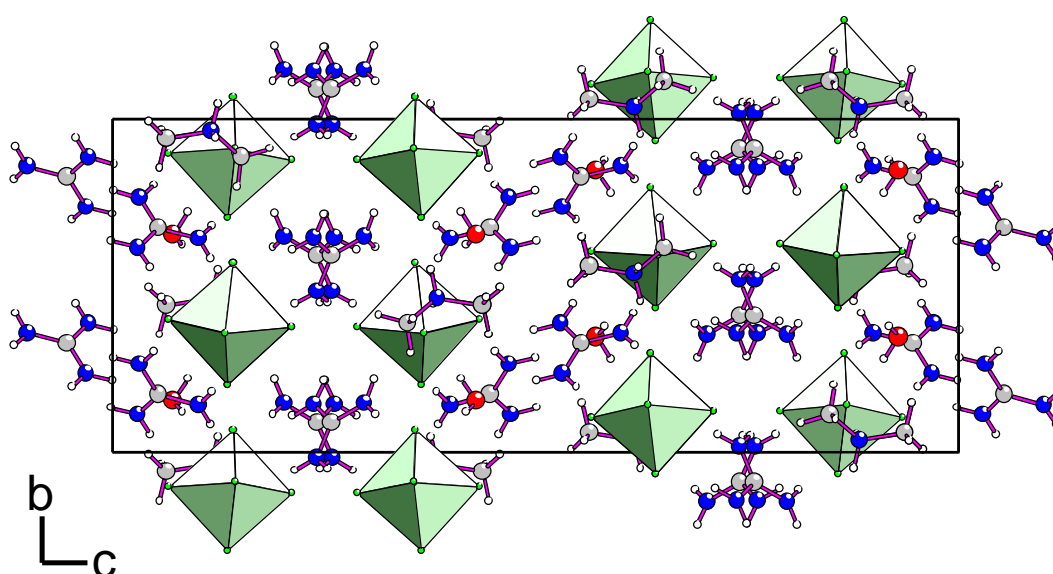


Figure 6 : Projection selon  $[100]$  de  $[\text{Hdma}] \cdot [\text{Hgua}]_2 \cdot (\text{Fe}^{\text{III}}\text{F}_6) \cdot \text{H}_2\text{O}$  (2).

<sup>11</sup>K. Adil, A. Ben Ali, M. Leblanc and V. Maisonneuve, *Solid State Sci.*, 2006, **8**, 698–703.

<sup>12</sup>A. Ben Ali, J. M. Grenèche, M. Leblanc and V. Maisonneuve, *Solid State Sci.*, 2009, **11**, 1631–1638.

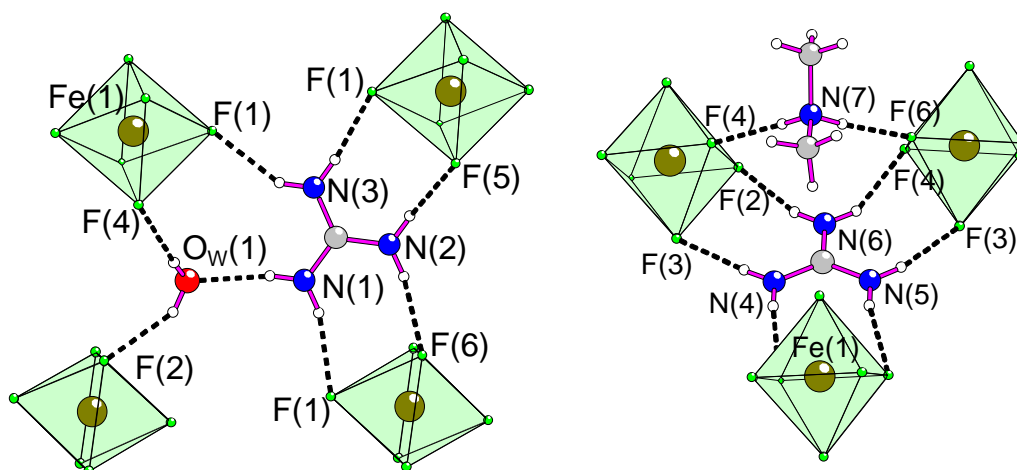


Figure 7 : Liaisons hydrogène établies par  $\text{H}_2\text{O}$  et par les cations  $[\text{Hgua}]^+$  et  $[\text{Hdma}]^+$  dans  $[\text{Hdma}] \cdot [\text{Hgua}]_2 \cdot (\text{Fe}^{\text{III}}\text{F}_6) \cdot \text{H}_2\text{O}$  (2).

### 3.3 - $[\text{Hdma}]_2 \cdot [\text{Hgua}] \cdot [\text{NH}_4] \cdot (\text{ZnFe}^{\text{III}}\text{F}_5(\text{amtetraz})_2)_2$ (3)

$[\text{Hdma}]_2 \cdot [\text{Hgua}] \cdot [\text{NH}_4] \cdot (\text{ZnFe}^{\text{III}}\text{F}_5(\text{amtetraz})_2)_2$  est préparé pour les rapports molaires  $\text{ZnF}_2/\text{FeF}_3/\text{HF}_{\text{aq}}/\text{Hamtetraz}$  égaux à 10.84/10.84/10/68.33.  $[\text{Hdma}] \cdot [\text{Hgua}]_2 \cdot (\text{Fe}^{\text{III}}\text{F}_6) \cdot \text{H}_2\text{O}$  (2) est toujours présent en impureté.

Tableau 7 : Données cristallographiques de  $[\text{Hdma}]_2 \cdot [\text{Hgua}] \cdot [\text{NH}_4] \cdot (\text{ZnFe}^{\text{III}}\text{F}_5(\text{amtetraz})_2)_2$  (3).

Formule brute	$\text{Zn}_2\text{Fe}_2\text{F}_{10}\text{N}_{26}\text{C}_9\text{H}_{30}$
Masse molaire ( $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$ )	934.97
Système, groupe d'espace	Monoclinique, $\text{C}2/c$
$a$ (Å), $b$ (Å), $c$ (Å)	29.37(1), 6.645(2), 17.375(6)
$\beta$ (°)	105.64(1)
Volume (Å <sup>3</sup> ), $Z$	3265.3(18), 4
$\rho_{\text{calc.}}$ ( $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ )	1.902
$\mu$ ( $\text{mm}^{-1}$ )	2.431
Température (K)	296
Taille du cristal ( $\text{mm}^3$ )	0.24x0.05x0.03
Longueur d'onde (Å)	$\text{MoK}_{\alpha}$ , 0.71073
$\theta$ (°)	1.62 – 27.92
Domaine des indices $hkl$	$-38 \leq h \leq 38, -8 \leq k \leq 8, -22 \leq l \leq 22$
Réflexions mesurées, uniques	3873, 2257
Paramètres affinés	227
$R_1, wR_2$ , Facteur de qualité de l'affinement	0.1369, 0.3881, 1.288
$\Delta\rho_{\text{min}} / \Delta\rho_{\text{max}}$ ( $\text{e} \cdot \text{Å}^{-3}$ )	-0.204 / 1.088

Tableau 8 : Distances interatomiques (Å) dans  $[\text{Hdma}]_2 \cdot [\text{Hgua}] \cdot [\text{NH}_4] \cdot (\text{ZnFe}^{\text{III}}\text{F}_5(\text{amtetraz})_2)_2$  (3).

Zn(1)-F(1)	2.025(7)	N(1)-C(1)	1.34(2)		
Zn(1)-F(1)	2.040(7)	N(1)-N(2)	1.36(1)		
Zn(1)-N(1)	2.15(1)	N(2)-N(3)	1.30(1)	N(9)-C(2)	1.32(1)
Zn(1)-N(9)	2.16(1)	N(3)-N(4)	1.34(1)	N(10)-C(2)	1.37(2)
Zn(1)-N(2)	2.17(1)	N(4)-N(3)	1.34(1)	C(3)-N(11)	1.30(3)
Zn(1)-N(8)	2.21(1)	N(4)-C(1)	1.34(2)	C(3)-N(12)	1.32(2)
Fe(1)-F(5)	1.864(8)	N(5)-C(1)	1.34(2)	C(3)-N(12)	1.32(2)
Fe(1)-F(3)	1.913(8)	C(1)-N(4)	1.34(2)	N(13)-C(5)	1.41(3)
Fe(1)-F(4)	1.917(8)	N(6)-C(2)	1.33(2)	N(13)-C(4)	1.31(1)
Fe(1)-F(2)	1.944(9)	N(6)-N(7)	1.38(1)		
Fe(1)-N(4)	2.18(1)	N(7)-N(8)	1.29(1)		
Fe(1)-N(6)	2.22(1)	N(8)-N(9)	1.38(1)		

La structure hybride de *Classe II* présente un réseau organique-inorganique bidimensionnel. Trois cations de nature différente,  $[\text{Hdma}]^+$ ,  $[\text{Hgua}]^+$  et  $[\text{NH}_4]^+$ , issus de la décomposition du solvant et du ligand organique, stabilisent la charpente anionique. Le sous-réseau inorganique 1D de  $[\text{Hdma}]_2 \cdot [\text{Hgua}] \cdot [\text{NH}_4] \cdot (\text{ZnFe}^{\text{III}}\text{F}_5(\text{amtetraz})_2)_2$  est constitué de chaînes  $\infty[\text{ZnFN}_4]$  parallèles à  $[010]$  (Figure 8 gauche) ; elles sont connectées par les anions tétrazolate aux octaèdres  $\text{FeF}_4\text{N}_2$  (mode de liaison  $\mu_{1,2,4}$ ) selon les directions  $[102]$  et  $[10-1]$  (Figure 8 droite et Figure 9). Les unités octaédriques  $\text{FeF}_4\text{N}_2$  sont fortement distordues, avec deux distances longues d'environ 2.20 Å entre  $\text{Fe}^{\text{III}}$  et les atomes d'azote (N(4) et N(6)) et quatre liaisons plus courtes, d'environ 1.91 Å entre  $\text{Fe}^{\text{III}}$  et les atomes de fluor terminaux (F(2), F(3), F(4) et F(5)). Dans les chaînes  $\infty[\text{ZnFN}_4]$ , les octaèdres  $\text{ZnN}_4\text{F}_2$  sont connectés par les sommets opposés  $\mu_2\text{-F}(1)$  et l'angle  $\text{Zn}(1)\text{-F}(1)\text{-Zn}(1)$  est égal à 109.6°. L'association des chaînes  $\infty[\text{ZnN}_4\text{F}_{2/2}]$  par les anions tétrazolate, selon le mode de liaison  $\mu_{1,2,4}$ , construit des feuillets (100)  $\infty\{[\text{NH}_4] \cdot (\text{ZnFe}^{\text{III}}\text{F}_5(\text{amtetraz})_2)_2\}$  séparés par les cations diméthylammonium et guanidinium. Ces feuillets ménagent des cavités pseudo-cubiques qui contiennent les cations ammonium (Figure 9).

Tableau 9 : Distances N-H...A (A = F, N) et angles de liaison dans  $[\text{Hdma}]_2 \cdot [\text{Hgua}] \cdot [\text{NH}_4] \cdot (\text{ZnFe}^{\text{III}}\text{F}_5(\text{amtetraz})_2)_2$  (**3**).

N-H	d(H...A) (Å)	<DHA> (°)	d(N...A) (Å)	A = F, N
N(5)-H(5)A	2.15	138.0	2.85(1)	F(3)
N(5)-H(5)A	2.27	132.3	2.92(1)	F(5)
N(5)-H(5)B	2.55	134.9	3.21(1)	F(1)
N(5)-H(5)B	2.58	140.6	3.29(1)	N(3)
N(10)-H(10)A	2.55	140.2	3.26(1)	N(7)
N(10)-H(10)A	2.63	130.9	3.26(1)	F(1)
N(10)-H(10)B	2.11	141.0	2.83(1)	F(3)
N(10)-H(10)B	2.42	130.2	3.04(1)	F(5)
N(11)-H(11)A	1.90	149.9	2.68(1)	F(2)
N(11)-H(11)B	1.90	149.9	2.68(1)	F(2)
N(12)-H(12)A	2.01	165.8	2.85(1)	F(3)
N(12)-H(12)B	1.90	163.5	2.74(1)	F(2)
N(13)-H(13)A	1.82	157.7	2.68(1)	F(4)
N(13)-H(13)B	2.13	128.7	2.78(1)	F(4)
N(13)-H(13)B	2.32	152.2	3.14(1)	F(2)
N(14)-H(14)A	-	-	3.14(1)	F(1)
N(14)-H(14)B	-	-	3.15(1)	N(7)

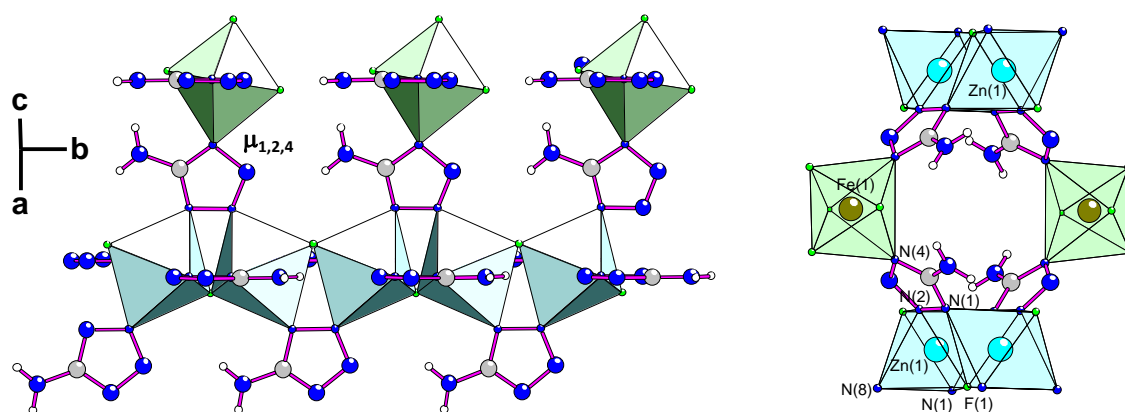


Figure 8 : Représentation de la chaîne  $\infty[\text{ZnFN}_4]$  et de la connexion entre les chaînes par le biais d'octaèdres  $\text{FeF}_4\text{N}_2$  de  $[\text{Hdma}]_2 \cdot [\text{Hgua}] \cdot [\text{NH}_4] \cdot (\text{ZnFe}^{\text{III}}\text{F}_5(\text{amtetraz})_2)_2$  (**3**).



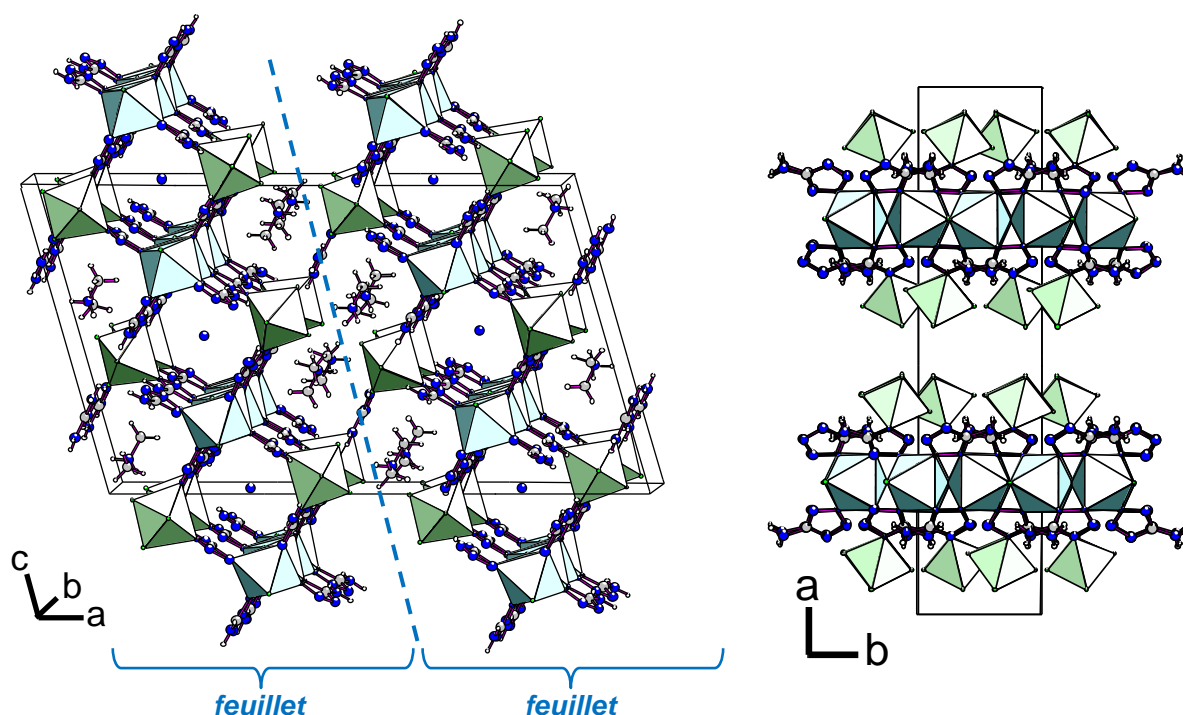


Figure 9 : Vue des feuillets et projection selon [001] de  $[Hdma]_2 \cdot [Hgua] \cdot [NH_4] \cdot (ZnFe^{III}F_5(amtetraz)_2)_2$  (3).

### 3.4 - $[Hdma]_2 \cdot (Zn_{1.6}Fe^{II}_{0.4}Fe^{III}F_6(amtetraz)_3)$ (4)

$[Hdma]_2 \cdot (Zn_{1.6}Fe^{II}_{0.4}Fe^{III}F_6(amtetraz)_3)$  apparaît sous la forme d'aiguilles jaunes et cristallise sur un large domaine de composition. La phase a été élaborée pure à 160°C pendant 72 h à partir de 7.8 mg de  $ZnF_2$ , 8.5 mg de  $FeF_3$ , 0.45 mL de  $HF_{4\%}$ , 1 mL de DMF et 33.5 mg de 5-aminotétrazole monohydraté (rapports molaires 5/5/68.33/21.67). Des amas de cristallites, observés par microscopie optique et électronique à balayage, sont représentés à la Figure 10. Les diagrammes de diffraction de rayons X sur poudre, expérimental et simulé, sont en bon accord (Figure 11).

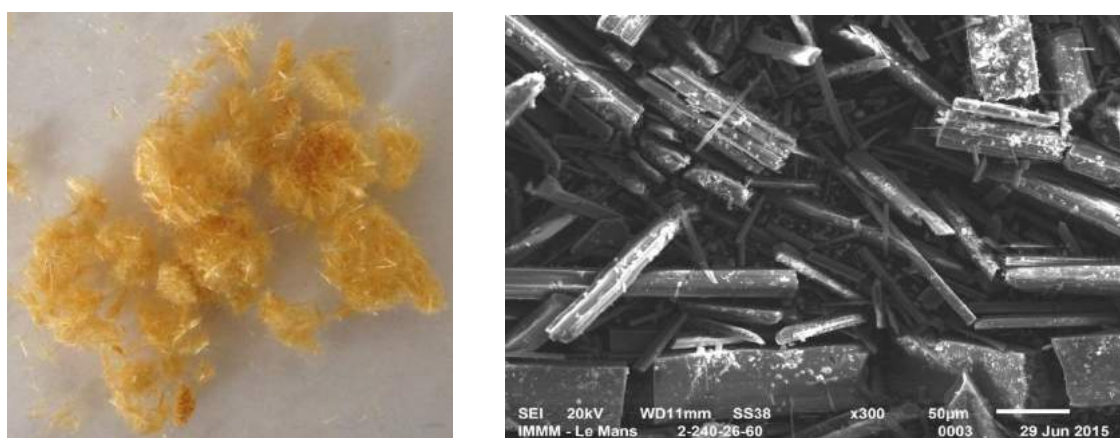


Figure 10 : Amas d'aiguilles de  $[Hdma]_2 \cdot (Zn_{1.6}Fe^{II}_{0.4}Fe^{III}F_6(amtetraz)_3)$  (4) observés par microscopies, optique (gauche) et électronique à balayage(droite).



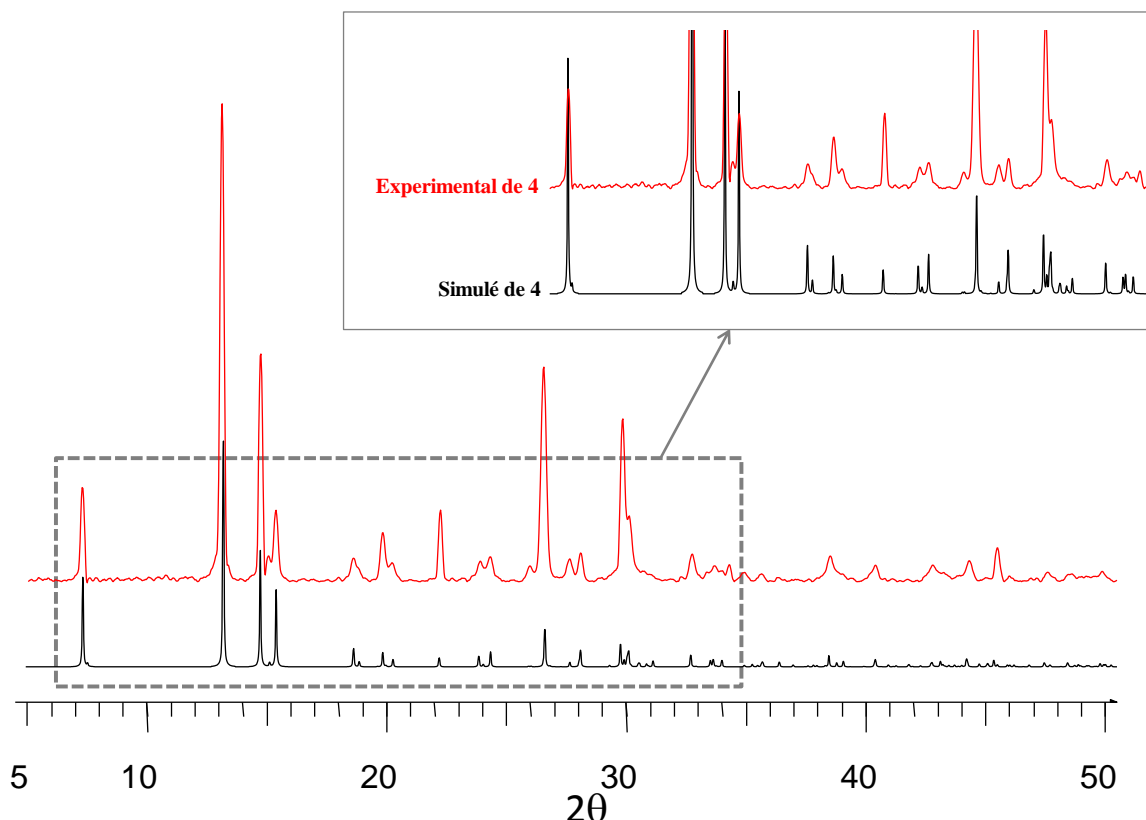


Figure 11 : Diagrammes de diffraction de rayons X sur poudre de  $[Hdma]_2 \cdot (Zn_{1.6}Fe^{II}_{0.4}Fe^{III}_6(amtetraz)_3)$  (**4**), expérimental en rouge, simulé en noir.

La structure monoclinique a été déterminée dans le groupe d'espace non centrosymétrique  $P2_1$  (**4**). La valeur très élevée du facteur d'accord ( $R_1 = 0.168$ ) et le paramètre d'inversion de configuration (flack)  $x = 0.46(3)$  suggèrent l'existence d'un maillage. La forme des cristaux bien définie selon les plans (100) et (010) conduit à la détermination du plan de maillage ( $\bar{2} 0 1$ ). Le facteur décroît à 0.040 après application de l'opérateur TWIN ( $\bar{1} 0 0, 0 \bar{1} 0, 1 0 1$ ) avec une fraction de maillage égale à 0.50(0.02). Deux sites cristallographiquement indépendants sont attribués aux cations  $Zn^{2+}$ , Zn(1) et Zn(2) qui adoptent les coordinences octaédrique et pyramidale à base carrée, respectivement. Un troisième site métallique est occupé sans ambiguïté par des cations  $Fe^{3+}$ . La formulation du composé qui en résulte est alors  $[Hdma]_2 \cdot (Zn_2Fe^{III}F_6(amtetraz)_3)$ . Toutefois, la présence de  $Fe^{2+}$ , mise en évidence par spectrométrie  $^{57}Fe$  Mössbauer et développée plus en détail ci-après, conduit à considérer une substitution partielle  $Zn^{2+}/Fe^{2+}$ . De ce fait, les données de diffraction ont été affinées à nouveau en introduisant une substitution Zn/Fe sur les sites Zn(1) ou Zn(2). Le facteur d'accord  $R_1$  reste constant lorsque la substitution est introduite sur Zn(1) tandis qu'il augmente légèrement pour une substitution sur Zn(2) ( $R_1 = 0.043$ ). De ce fait, il peut être admis que les cations divalents  $Fe^{2+}$  adoptent plutôt une géométrie octaédrique. La formulation devient ainsi  $[Hdma]_2 \cdot (Zn_{1.6}Fe^{II}_{0.4}Fe^{III}_6(amtetraz)_3)$ . Le degré d'oxydation des centres métalliques est confirmé par le calcul des valences (Tableau 12).

Tableau 10 : Données cristallographiques de  $[Hdma]_2 \cdot (Zn_{1.6}Fe^{II}_{0.4}Fe^{III}F_6(amtetraz)_3)$  (**4**).

Formule brute	$Zn_{1.6}Fe_{1.4}F_6N_{17}C_7H_{22}$
Masse molaire (g.mol <sup>-1</sup> )	641.17
Système, groupe d'espace	Monoclinique, $P2_1$
$a$ (Å), $b$ (Å), $c$ (Å)	13.2928(6), 6.5700(3), 13.6461(9)
$\beta$ (°)	119.069(3)
Volume (Å <sup>3</sup> ), $Z$	1041.6(1), 2
$\rho_{calc.}$ (g.cm <sup>-3</sup> )	2.044
$\mu$ (mm <sup>-1</sup> )	2.880
Température (K)	150
Taille du cristal (mm <sup>3</sup> )	0.11x0.11x0.05
Longueur d'onde (Å)	MoK $\alpha$ , 0.71073
$\theta$ (°)	1.71 – 30.58
Domaine des indices $hkl$	$-18 \leq h \leq 18, -9 \leq k \leq 9, -19 \leq l \leq 19$
Réflexions mesurées, uniques	6396, 5902
Paramètres affinés	303
$R_1, wR_2$ , Facteur de qualité de l'affinement	0.0399, 0.1006, 1.071
$\Delta\rho_{min} / \Delta\rho_{max}$ (e.Å <sup>-3</sup> )	-1.446 / 0.951

Tableau 11 : Distances interatomiques (Å) dans  $[Hdma]_2 \cdot (Zn_{1.6}Fe^{II}_{0.4}Fe^{III}F_6(amtetraz)_3)$  (**4**).

Fe(2)-F(3)	1.898(4)	Zn(2)-F(5)	1.996(4)	N(8)-N(9)	1.349(6)
Fe(2)-F(1)	1.908(4)	Zn(2)-N(6)	2.009(4)	N(9)-C(2)	1.326(7)
Fe(2)-F(4)	1.918(4)	Zn(2)-N(4)	2.054(5)	N(10)-C(2)	1.381(8)
Fe(2)-F(2)	1.923(4)	Zn(2)-N(3)	2.099(5)	N(11)-N(12)	1.352(7)
Fe(2)-N(11)	2.107(5)	N(1)-C(1)	1.349(8)	N(11)-C(3)	1.360(8)
Fe(2)-N(1)	2.156(5)	N(1)-N(2)	1.371(7)	N(12)-N(13)	1.298(7)
Zn(1)/Fe(1)-F(6)	2.011(3)	N(2)-N(3)	1.290(6)	N(13)-N(14)	1.345(6)
Zn(1)/Fe(1)-F(6)	2.019(3)	N(3)-N(4)	1.381(7)	N(14)-C(3)	1.348(8)
Zn(1)/Fe(1)-N(14)	2.129(5)	N(4)-C(1)	1.335(7)	N(15)-C(3)	1.356(8)
Zn(1)/Fe(1)-N(13)	2.156(5)	N(5)-C(1)	1.346(8)	N(1)A-C(1)B	1.49(1)
Zn(1)/Fe(1)-N(9)	2.159(4)	N(6)-C(2)	1.347(6)	N(1)A-C(1)A	1.49(1)
Zn(1)/Fe(1)-N(8)	2.206(4)	N(6)-N(7)	1.352(6)	N(2)A-C(2)B	1.479(9)
Zn(2)-F(5)	1.987(4)	N(7)-N(8)	1.303(6)	N(2)A-C(2)A	1.50(1)

Tableau 12 : Calculs de valence pour  $[Hdma]_2 \cdot (Zn_{1.6}Fe^{II}_{0.4}Fe^{III}F_6(amtetraz)_3)$  (**4**).

i-j	$n$	$d_{ij}$ (Å)	$s_{ij}$	$\Sigma s_{ij}$
Fe(2)-F(2)	1	1.908(4)	0.53	2.93
Fe(2)-F(2)	1	1.923(4)	0.50	
Fe(2)-F(3)	1	1.898(4)	0.54	
Fe(2)-F(4)	1	1.918(4)	0.51	
Fe(2)-N(1)	1	2.156(5)	0.40	
Fe(2)-N(11)	1	2.107(5)	0.45	
Zn(1)/Fe(1)-F(6)	1	2.011(3)	0.35	2.08
Zn(1)/Fe(1)-F(6)	1	2.019(3)	0.34	
Zn(1)/Fe(1)-N(8)	1	2.206(4)	0.31	
Zn(1)/Fe(1)-N(9)	1	2.159(4)	0.35	
Zn(1)/Fe(1)-N(13)	1	2.156(5)	0.35	
Zn(1)/Fe(1)-N(14)	1	2.129(5)	0.38	
Zn(2)-F(5)	1	1.987(4)	0.37	2.13
Zn(2)-F(5)	1	1.996(4)	0.36	
Zn(2)-N(3)	1	2.099(5)	0.41	
Zn(2)-N(4)	1	2.054(5)	0.46	
Zn(2)-N(6)	1	2.009(4)	0.52	

$[Hdma]_2 \cdot (Zn_{1.6}Fe^{II}_{0.4}Fe^{III}F_6(amtetraz)_3)$  présente une structure tridimensionnelle avec des cavités de section pseudo-rectangulaire où deux cations  $[Hdma]^+$  sont localisés (Figure 12 gauche). La structure hybride résulte de la connexion de deux types de chaînes selon  $[010]$ . Dans le plan  $ab$ , chaque chaîne est associée à l'un des deux sites métalliques cristallographiquement indépendants (Figure 12 droite).

Tableau 13 : Distances N-H...A (A = F, N) et angles de liaison dans  $[Hdma]_2 \cdot (Zn_{1.6}Fe^{II}_{0.4}Fe^{III}F_6(amtetraz)_3)$  (**4**).

N-H	d(H...A) (Å)	<DHA> (°)	d(N...F) (Å)	A
N(5)-H(5)A	2.31	133.5	2.97(1)	F(5)
N(5)-H(5)A	2.55	141.3	3.29(1)	N(2)
N(5)-H(5)B	2.10	141.2	2.83(1)	F(3)
N(5)-H(5)B	2.49	120.8	3.03(1)	F(2)
N(10)-H(10)A	2.49	137.2	3.17(1)	N(7)
N(10)-H(10)A	2.59	130.2	3.22(1)	F(6)
N(15)-H(15)A	2.50	147.9	3.26(1)	N(12)
N(15)-H(15)B	2.09	140.5	2.81(1)	F(2)
N(15)-H(15)B	2.38	122.5	2.93(1)	F(3)
N(1)A-H(1)A1	1.79	177.3	2.69(1)	F(2)
N(1)A-H(1)A2	1.78	177.4	2.68(1)	F(1)
N(2)A-H(2)A1	1.85	164.8	2.73(1)	F(3)
N(2)A-H(2)A2	1.75	170.7	2.64(1)	F(4)

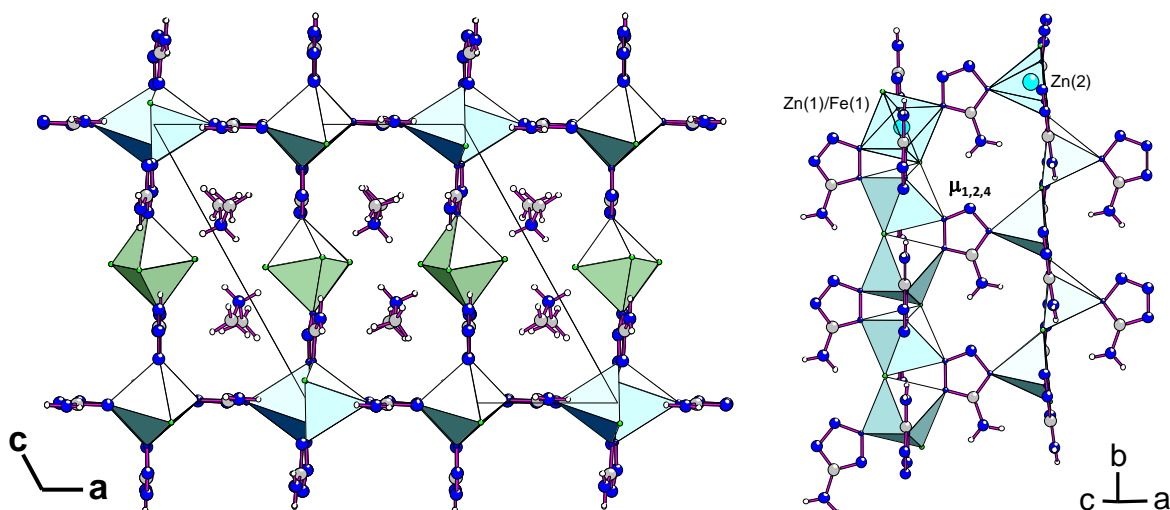


Figure 12 : Projection de la structure de  $[Hdma]_2 \cdot (Zn_{1.6}Fe^{II}_{0.4}Fe^{III}F_6(amtetraz)_3)$  (**4**) (gauche). Chaînes  $\infty[Zn(1)/Fe(1)FN_4]$  et  $\infty[Zn(2)FN_3]$  connectées par l'aminotétrazole (droite).

Dans la première chaîne  $\infty[Zn(1)/Fe(1)FN_4]$ , chaque unité octaédrique  $(Zn(1)/Fe(1))F_2N_4$  est connectée par deux atomes de fluor  $\mu_2$ -F(6) opposés et par deux molécules d'aminotétrazole, qui induisent un basculement des octaèdres par rapport à l'axe  $b$  (Figure 13 gauche). La deuxième chaîne  $\infty[Zn(2)FN_3]$  est bâtie à partir d'entités  $Zn(2)F_2N_3$  dans lesquelles  $Zn^{2+}$  adopte une coordinence pyramidale à base carrée (Figure 12 droite). Selon  $[010]$ , les polyèdres  $Zn(2)F_2N_3$  sont liés par sommets  $\mu_2$ -F(5) opposés et par les ligands *amtetraz*. Dans les deux types de files, le ligand organique adopte un mode de liaison identique, avec trois atomes d'azote  $\mu_{1,2,4}$  engagés dans les liaisons avec les centres métalliques. Les deux types de chaînes, connectées dans le plan  $(001)$ , sont reliées selon  $[102]$  par les atomes d'azote opposés d'octaèdres  $Fe^{III}F_4N_2$  (Figure

13 gauche). Les cations  $[\text{Hdma}]^+$  localisés dans les cavités établissent des liaisons  $\text{N-H}\cdots\text{F}$  (2.64 à 2.73 Å) avec les entités octaédriques  $\text{Fe}^{\text{III}}\text{F}_4\text{N}_2$  (Figure 13 droite). L'atome d'azote du diméthylammonium se trouve dans un environnement tétraédrique délimité par deux atomes d'hydrogène en interaction avec deux atomes de fluor et deux atomes de carbone.

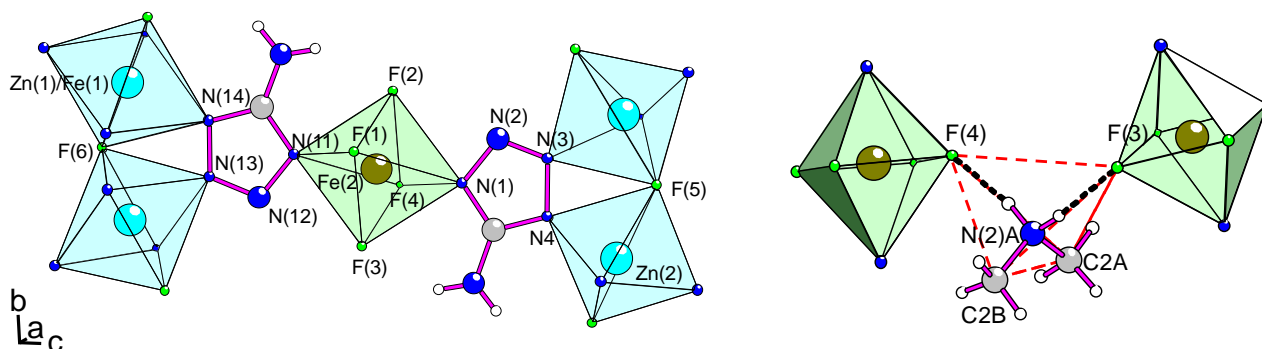


Figure 13 : Liaisons inter-chaînes par le biais de molécules d'aminotétrazole et d'octaèdres  $\text{Fe}^{\text{III}}\text{F}_4\text{N}_2$  (gauche) ; liaisons hydrogène dans  $[\text{Hdma}]_2 \cdot (\text{Zn}_{1.6}\text{Fe}^{\text{II}}_{0.4}\text{Fe}^{\text{III}}\text{F}_6(\text{amtetraz})_3)$  (4).

### 3.4.1 - Spectrométrie $^{57}\text{Fe}$ Mössbauer de 4

A 300 K et 77 K, la structure hyperfine du spectre  $^{57}\text{Fe}$  Mössbauer de  $[\text{Hdma}]_2 \cdot (\text{Zn}_{1.6}\text{Fe}^{\text{II}}_{0.4}\text{Fe}^{\text{III}}\text{F}_6(\text{amtetraz})_3)$  présente quatre raies bien définies, pouvant être décomposées sans aucune ambiguïté en deux doublets quadripolaires asymétriques (Figure 14). L'absence d'impuretés magnétiquement ordonnées à 77 K est établie par réalisation d'un spectre rapide dans la gamme -12 à +12  $\text{mm.s}^{-1}$ . L'asymétrie des composantes quadripolaires du spectre, observée en géométrie conventionnelle (normale au faisceau  $\gamma$ ), pourrait être due à une orientation préférentielle des cristallites. Un tel effet est exclu après rotation de l'échantillon par rapport au faisceau  $\gamma$ . Les valeurs des déplacements isomériques, 0.50(1) et 1.19(2)  $\text{mm.s}^{-1}$ , sont en accord avec la présence de cations  $\text{Fe}^{3+}$  et  $\text{Fe}^{2+}$  haut spin, respectivement (Tableau 14).

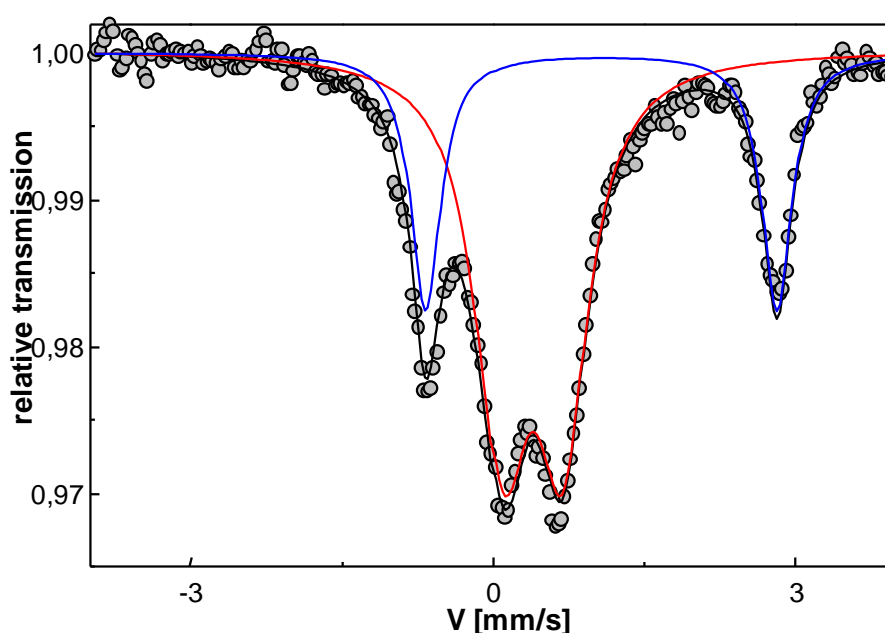


Figure 14 : Spectre  $^{57}\text{Fe}$  Mössbauer de  $[\text{Hdma}]_2 \cdot (\text{Zn}_{1.6}\text{Fe}^{\text{II}}_{0.4}\text{Fe}^{\text{III}}\text{F}_6(\text{amtetraz})_3)$  (4) enregistré à 77 K.

La surface relative des doublets quadripolaires  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$  est 0.29(1)/0.71(1) à 77 K et 0.31(1)/0.69(1) à 300 K. En supposant que les facteurs de recul de Lamb-Mössbauer sont égaux pour les deux sites de fer, ces valeurs suggèrent clairement que la formulation  $[\text{Hdma}]_2 \cdot (\text{Zn}_{1.6}^{\text{II}}\text{Fe}_{0.4}^{\text{III}}\text{F}_6(\text{amtetraz})_3)$ , initialement déterminée à partir des données de diffraction de rayons X sur monocristal, est inexacte. Par conséquent, un nouvel affinement des données de diffraction a été effectué en considérant ce rapport  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$  qui implique la formulation  $[\text{Hdma}]_2 \cdot (\text{Zn}_{1.6}\text{Fe}_{0.4}^{\text{II}}\text{Fe}_{0.4}^{\text{III}}\text{F}_6(\text{amtetraz})_3)$ .

Tableau 14 : Paramètres hyperfins affinés de  $[\text{Hdma}]_2 \cdot (\text{Zn}_{1.6}\text{Fe}_{0.4}^{\text{II}}\text{Fe}_{0.4}^{\text{III}}\text{F}_6(\text{amtetraz})_3)$  (4) à 77 K.

$\delta$ (mm/s) $\pm 0.02$	$\Gamma$ (mm/s) $\pm 0.02$	$\Delta$ (mm/s) $\pm 0.05$	% $\pm 2$
0.50	0.61	0.59	71
1.19	0.36	3.45	29

$\delta$  : déplacement isomérique ;  $\Gamma$  : largeur à mi-hauteur ;  $\Delta$  : séparation quadripolaire

### 3.4.2 - Comportement thermique de 4

Le comportement thermique de  $[\text{Hdma}]_2 \cdot (\text{Zn}_{1.6}\text{Fe}_{0.4}^{\text{II}}\text{Fe}_{0.4}^{\text{III}}\text{F}_6(\text{amtetraz})_3)$  (4) a été suivi par analyse thermogravimétrique et par thermodiffraction de rayons X sous air. L'étude thermogravimétrique met en évidence la stabilité de la structure jusqu'à 220°C et une perte de masse unique de 62.5% (Figure 15). Cette perte, en accord avec la valeur théorique (62.5%), est attribuée au départ de fluorure de diméthylammonium, d'acide fluorhydrique et des ligands organiques. Le résidu final à 900°C est un mélange de ZnO (35wt%) et de spinelle  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  (65wt%).

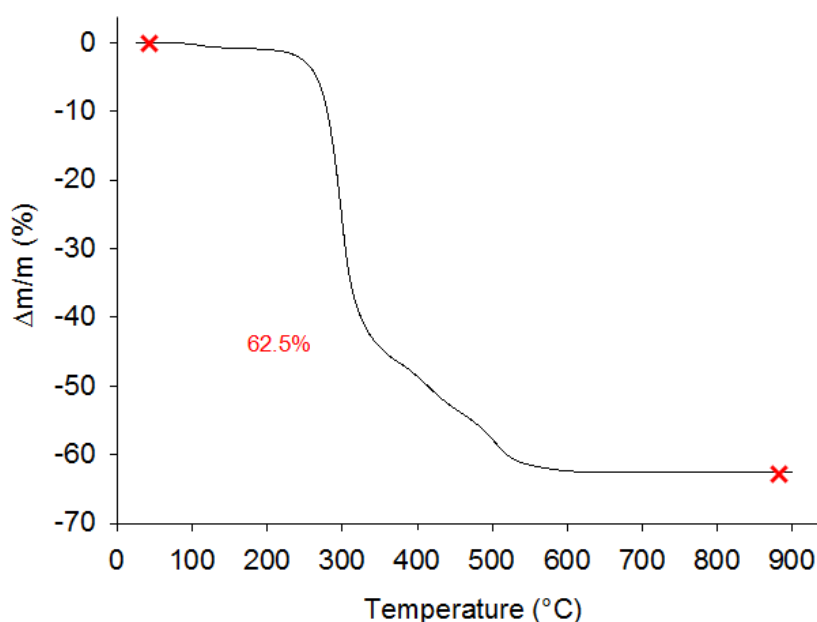


Figure 15 : Analyse thermogravimétrique de  $[\text{Hdma}]_2 \cdot (\text{Zn}_{1.6}\text{Fe}_{0.4}^{\text{II}}\text{Fe}_{0.4}^{\text{III}}\text{F}_6(\text{amtetraz})_3)$  (4) sous air.

La stabilité de  $[\text{Hdma}]_2 \cdot (\text{Zn}_{1.6}\text{Fe}_{0.4}^{\text{II}}\text{Fe}_{0.4}^{\text{III}}\text{F}_6(\text{amtetraz})_3)$  jusqu'à 220°C est confirmée par thermodiffraction de rayons X. A cette température, il est constaté une forte diminution de l'intensité globale des pics de diffraction (Figure 16). De 230 à 360°C, la formation d'une phase amorphe intervient, suivie d'une recristallisation de ZnO et du spinelle  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  à partir de 380°C.

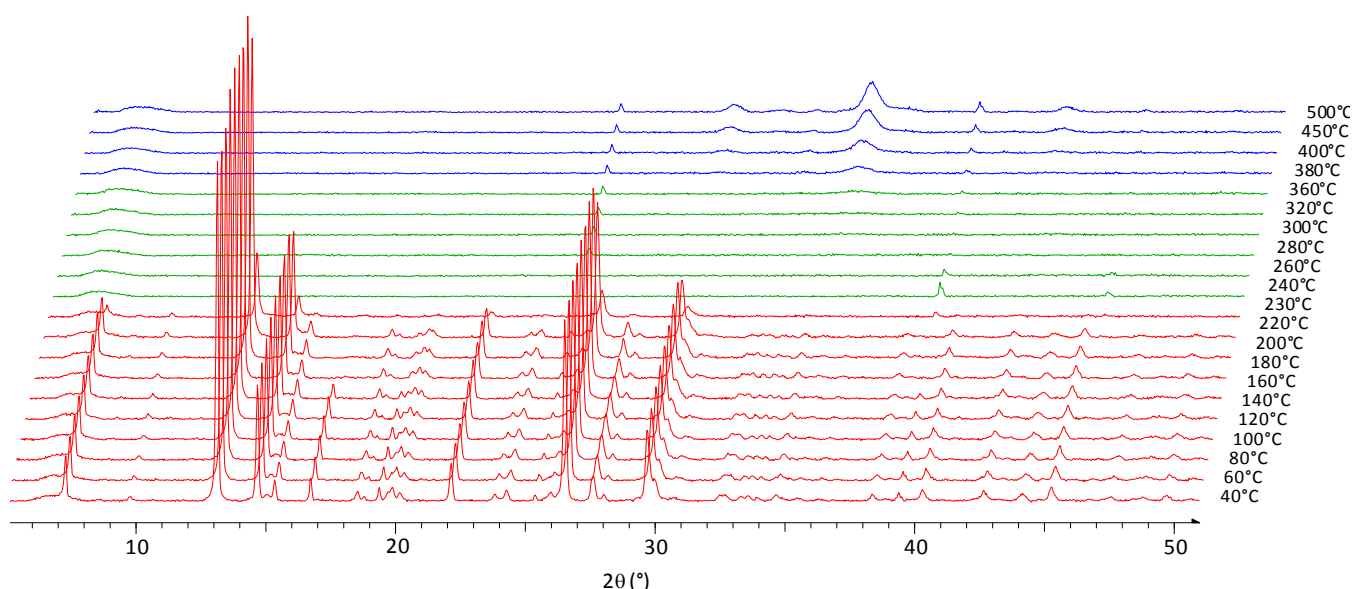


Figure 16 : Thermodiffractogrammes de rayons X de  $[Hdma]_2 \cdot (Zn_{1.6}Fe^{II}_{0.4}Fe^{III}_6(amtetraz)_3)$  (4) sous air.

### 3.5 - $[Hdma] \cdot (Zn_4F_5(amtetraz)_4)$ (5)

$[Hdma] \cdot (Zn_4F_5(amtetraz)_4)$  est initialement identifié à partir d'un mélange de 7.8mg de  $ZnF_2$ , 8.5 mg de  $FeF_3$ , 0.527 mL de  $HF_{4\%}$ , 1 mL de DMF et 15.5 mg de 5-aminotétrazole monohydrate, porté à 160°C pendant 72 h. Cette synthèse, difficilement reproductible, présente différentes impuretés. En modifiant les conditions de synthèse,  $[Hdma] \cdot (Zn_4F_5(amtetraz)_4)$  peut être obtenu pur (Figure 18) sous la forme de fines aiguilles incolores (Figure 17) à 140°C pendant 72 h à partir d'un mélange de 15.5 mg de  $ZnF_2$ , 0.172 mL de  $HF_{4\%}$ , 15.5 mg de 5-aminotétrazole monohydrate et 1 mL de DMF (rapports molaires 21.7/56.6/21.7).

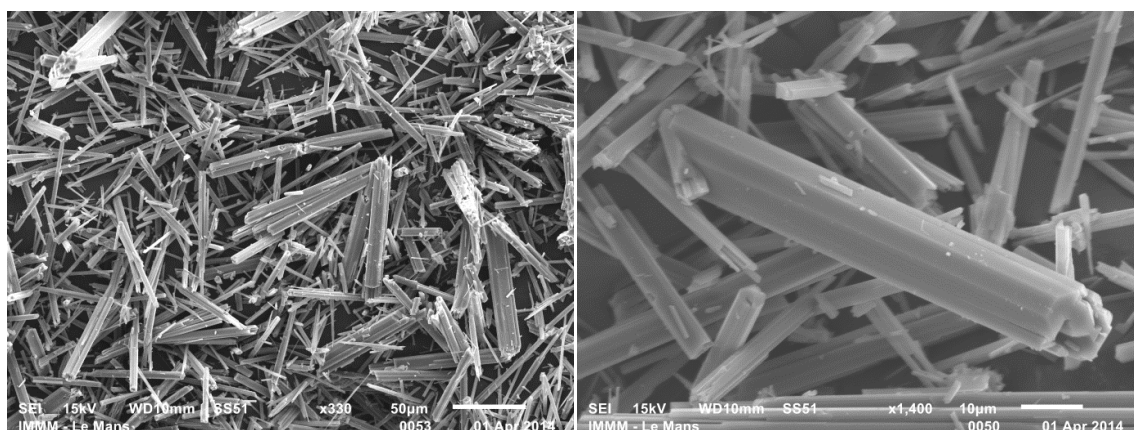


Figure 17 : Clichés de microscopie électronique à balayage de  $[Hdma] \cdot (Zn_4F_5(amtetraz)_4)$  (5).

La structure de  $[Hdma] \cdot (Zn_4F_5(amtetraz)_4)$ , monoclinique, est déterminée dans le groupe  $P2_1/m$  (10) avec un facteur d'accord de l'affinement relativement élevé  $R_1 = 0.132$ . A l'image de  $[Hdma]_2 \cdot (Zn_{1.6}Fe^{II}_{0.4}Fe^{III}_6(amtetraz)_3)$  et considérant que l'angle  $\beta$  est proche de 90°, un maillage a donc été considéré. Après application de la carte TWIN ( $\bar{1} 0 0, 0 \bar{1} 0, 0 0 1$ ), le facteur d'accord  $R_1$  s'abaisse à 0.056.



Tableau 15 : Données cristallographiques de  $[Hdma] \cdot (Zn_4F_5(amtetraz)_4)$  (5).

Formule brute	$Zn_4F_5N_{21}C_6H_8$
Masse molaire (g.mol <sup>-1</sup> )	730.82
Système, groupe d'espace	Monoclinique, $P2_1/m$
$a$ (Å), $b$ (Å), $c$ (Å)	6.5576(4), 9.7150(6), 8.6358(6)
$\beta$	90.579(4)
Volume (Å <sup>3</sup> ), $Z$	550.13(6), 1
$\rho_{calc.}$ (g.cm <sup>-3</sup> )	2.206
$\mu$ (mm <sup>-1</sup> )	4.396
Température (K)	150
Taille du cristal (mm <sup>3</sup> )	0.12x0.09x0.03
Longueur d'onde (Å)	MoK $\alpha$ , 0.71073
$\theta$ (°)	3.17– 26.06
Domaine des indices $hkl$	$-9 \leq h \leq 9, -13 \leq k \leq 13, -12 \leq l \leq 12$
Réflexions mesurées, uniques	1791, 1570
Paramètres affinés	100
$R_1, wR_2$ , Facteur de qualité de l'affinement	0.0557, 0.1467, 1.109
$\Delta\rho_{min}/\Delta\rho_{max}$ (e.Å <sup>-3</sup> )	-1.810 / 5.166

Tableau 16 : Distances interatomiques (Å) dans  $[Hdma] \cdot (Zn_4F_5(amtetraz)_4)$  (5).

Zn(1)-F(2)	1.949(5)	N(1)-C(1)	1.334(7)
Zn(1)-N(4) x2	2.021(4)	N(1)-N(2)	1.354(6)
Zn(1)-F(2)	2.089(5)	N(2)-N(3)	1.290(6)
Zn(1)-F(3)	2.113(1)	N(2)-N(4)	1.357(6)
Zn(2)-F(1) x2	2.060(5)	N(4)-C(1)	1.349(7)
Zn(2)-N(1) x4	2.141(4)	C(1)-N(5)	1.353(7)
Zn(3)-F(1) x2	1.997(5)	C(2)-N(6)	1.212(5)
Zn(3)-N(2) x4	2.168(5)	C(3)-N(6)	1.499(4)

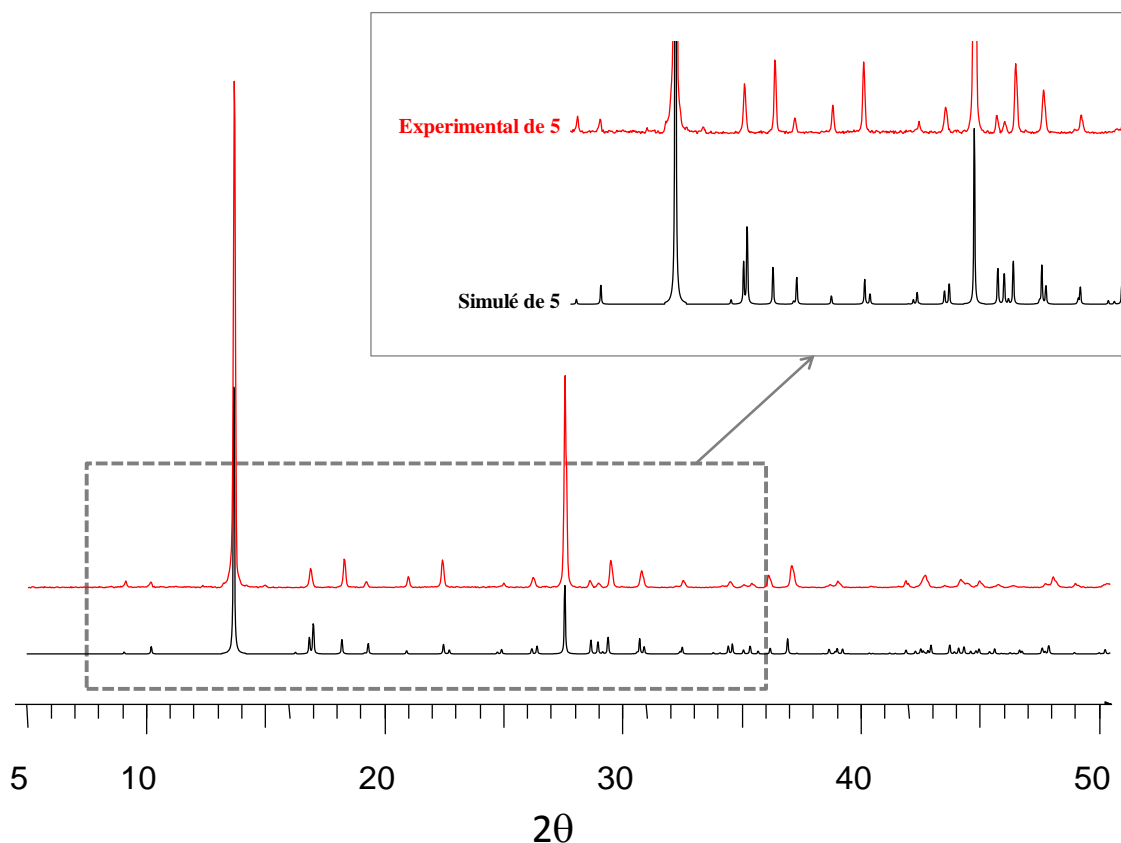


Figure 18 : Diagrammes de diffraction de rayons X sur poudre de  $[Hdma] \cdot (Zn_4F_5(amtetraz)_4)$  (5), expérimental en rouge, simulé en noir.

Le réseau tridimensionnel de  $[Hdma] \cdot (Zn_4F_5(amtetraz)_4)$  présente deux types de tunnels de taille différente et de section pseudo-carrée selon [100]. Les cations  $[Hdma]^+$  sont statistiquement désordonnés dans la plus grande des cavités (Figure 19 gauche). Le réseau est bâti à l'aide de deux types de chaînes [100] connectées par des anions  $[amtetraz]^-$  dans le mode de liaison  $\mu_{1,2,4}$  selon les directions [011] et [0-11] (Figure 19). La première chaîne implique deux atomes de zinc cristallographiquement indépendants, Zn(2) et Zn(3), de même coordinence octaédrique. Les polyèdres  $ZnF_2N_4$  s'assemblent par sommets fluorés opposés pour former la chaîne  $\infty[ZnFN_4]$  (Figure 19 centre). Sa topologie est identique à celle observée dans  $[Hdma]_2 \cdot (Zn_{1.6}Fe^{II}_{0.4}Fe^{III}F_6(amtetraz)_3)$  (**4**). Dans la seconde chaîne, les atomes de zinc Zn(1) adoptent une géométrie bipyramidale trigonale  $ZnF_3N_2$  et s'organisent en dimères  $Zn_2F_4N_4$  grâce à la connexion par une arête commune d'atomes de fluor  $\mu_2-F(2)$ , cristallographiquement équivalents (Figure 19 droite). La liaison entre les dimères est assurée par des sommets  $\mu_2-F(3)$  et conduit à des chaînes *trans*  $\infty[Zn_2F_3N_4]$ .

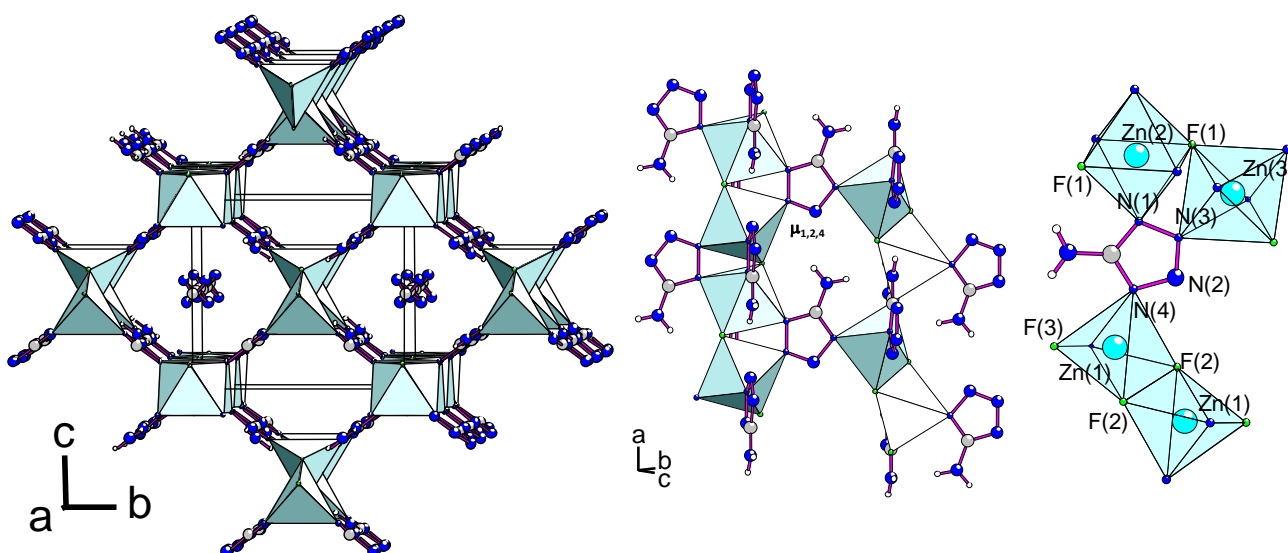


Figure 19 : Représentation de la structure de  $[Hdma] \cdot (Zn_4F_5(amtetraz)_4)$  (**5**) (gauche), des chaînes *trans*- $\infty[ZnFN_4]$  et *trans*- $\infty[Zn_2F_3N_4]$  (centre) et du mode de liaison  $\mu_{1,2,4}$  de l'aminotétrazole (droite).

### 3.5.1 - Comportement thermique de 5

L'analyse thermogravimétrique de  $[Hdma] \cdot (Zn_4F_5(amtetraz)_4)$  sous air montre deux pertes de masse (Figure 20). La première perte de 8.4% à 170°C peut être attribuée au départ de fluorure de diméthylammonium (théo. : 8.8%). Entre 200 et 280°C, un pseudo-plateau suggère que le départ du fluorure de diméthylammonium conduit à une phase intermédiaire dont la formulation pourrait être  $ZnF(amtetraz)$ . Au dessus de 280°C, la structure s'effondre par hydrolyse et perte des entités organiques et fluorées (%exp./théo. : 45.2/47.1). A 900°C, le résidu est constitué de ZnO.

La thermodiffraction de rayons X de  $[Hdma] \cdot (Zn_4F_5(amtetraz)_4)$  sous air, en accord avec l'analyse thermogravimétrique, montre une stabilité phasique jusqu'à 190°C (Figure 21). A cette température, une chute de l'intensité des pics de diffraction intervient, en particulier pour les pics à 13.5 et 27.0° (2 $\theta$ ). Au dessus de 200°C, l'intensité de ces pics augmente à nouveau et



s'accompagne d'un léger déplacement vers les grands angles. De plus, de nouvelles raies faibles apparaissent. Ces modifications suggèrent la cristallisation d'une phase intermédiaire dont la structure est probablement proche de celle de  $[Hdma] \cdot (Zn_4F_5(amtetraz)_4)$  (**5**) et de formulation  $ZnF(amtetraz)$ . Son domaine de stabilité est réduit à l'intervalle de température compris entre 200 et 300°C. Au dessus de 320°C, la structure subit l'hydrolyse en donnant naissance à ZnO seul.

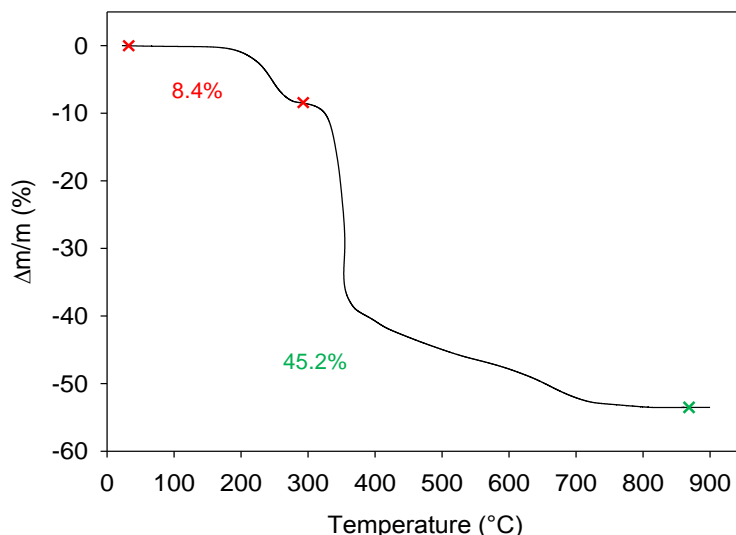


Figure 20 : Analyse thermogravimétrique de  $[Hdma] \cdot (Zn_4F_5(amtetraz)_4)$  (**5**) sous air.

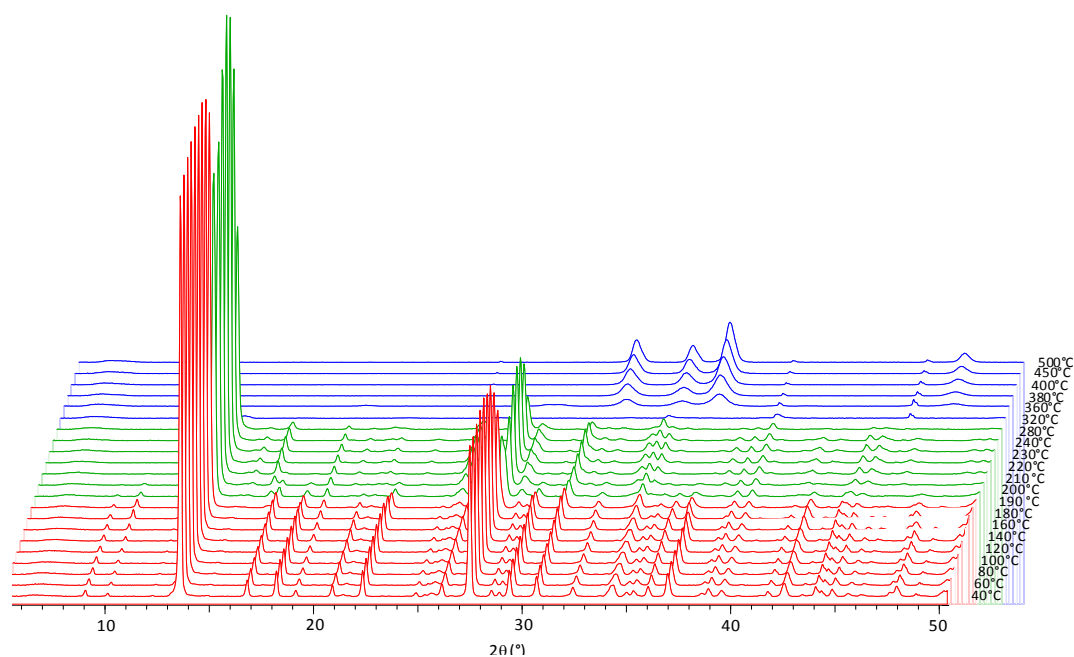


Figure 21 : Thermodiffractogrammes de rayons X de  $[Hdma] \cdot (Zn_4F_5(amtetraz)_4)$  (**5**) sous air.

### 3.5.2 - Mise en évidence d'une phase hypothétique $ZnF(amtetraz)$

Le comportement thermique de  $[Hdma] \cdot (Zn_4F_5(amtetraz)_4)$  est expliqué par l'apparition d'une phase hypothétique proche au niveau structural et de formulation  $ZnF(amtetraz)$ . Cette analogie des structures est confortée en considérant la chaîne  $trans_{\infty} [Zn_2F_3N_4]$  constituée de dimères  $Zn_2F_4N_4$  et de polyèdres  $ZnF_3N_2$  dans  $[Hdma] \cdot (Zn_4F_5(amtetraz)_4)$  (Figure 19 droite).  $Zn^{2+}$  accepte

également des environnements tétraédriques, penta-coordinés et octaédriques. De ce fait, le départ de l'un des deux atomes de fluor F(2) conduisant à une évolution de la coordinence pyramidale de Zn(1) à un environnement tétraédrique  $\text{ZnF}_2\text{N}_2$  est tout à fait plausible.

Le départ supposé du fluorure d'ammonium donnerait ainsi naissance à une charpente neutre  $\text{ZnF}(\text{amtetraz})$ . Le matériau deviendrait potentiellement intéressant, sachant que l'existence de sites métalliques insaturés au sein d'un réseau est un paramètre qui exacerbe les propriétés d'adsorption. En ce sens, l'évolution thermique de la signature vibrationnelle de  $[\text{Hdma}] \cdot (\text{Zn}_4\text{F}_5(\text{amtetraz})_4)$  (**5**) a été suivie par spectroscopie infrarouge sous air (Figure 22).

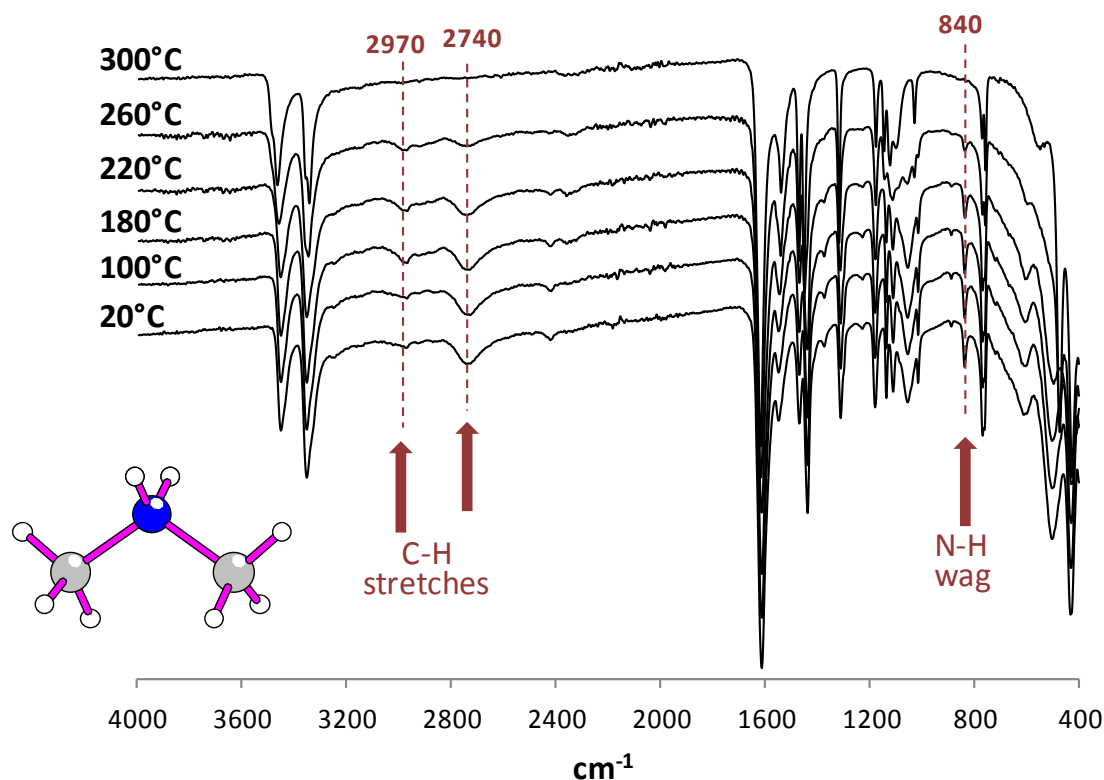


Figure 22 : Etude par spectroscopie IR en température de  $[\text{Hdma}] \cdot (\text{Zn}_4\text{F}_5(\text{amtetraz})_4)$  (**5**).

Le cation  $[\text{Hdma}]^+$ , constitué d'un groupement  $\text{NH}_2$  et de deux groupements  $\text{CH}_3$  possède des signatures caractéristiques : celle du groupement  $\text{RN}(\text{CH}_3)_2$  comporte deux bandes dans la région 2825-2810 et 2775-2765  $\text{cm}^{-1}$  tandis que la bande de déformation hors plan du groupement  $\text{NH}_2$  peut être observée entre 854-778  $\text{cm}^{-1}$ . Sur le spectre infrarouge à 20°C, les deux bandes d'élongation C-H sont légèrement décalées à 2970 et 2740  $\text{cm}^{-1}$  et la bande de déformation hors plan est présente à 840  $\text{cm}^{-1}$ . Jusqu'à 220°C, les spectres infrarouges sont similaires. Toutefois, à partir de 260°C, la disparition de ces bandes liée à l'augmentation de la température confirme ainsi le départ du cation  $[\text{Hdma}]^+$ . Une évolution de la région 600-400  $\text{cm}^{-1}$  apparaît également, région où les bandes de vibration concernent les liaisons métal-ligand; la complexité de cette partie du spectre rend toutefois impossible son interprétation. Cette étude spectroscopique en température sera postérieurement complétée par des expériences de résonance magnétique nucléaire de  $^{19}\text{F}$ . La porosité de **5**, calculée à l'aide du logiciel PLATON, est estimée à 9% avec les cations  $[\text{Hdma}]^+$  localisés dans les cavités ; elle augmente à 32% après la perte de ces derniers.

## 4 - Effet de la température sur la formulation de polymères de coordination dans le système $\text{FeF}_2/\text{FeF}_3\text{-Hamtetraz-HF}_{\text{aq.}}\text{-DMF}$

### 4.1 - Analyse structurale de $[\text{Hdma}] \cdot (\text{Fe}_4^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}\text{F}_8(\text{H}_2\text{O})_2(\text{amtetraz})_4)$ (6) et $[\text{Hdma}]_{1.5} \cdot (\text{Fe}_{4.5}^{\text{II}}\text{Fe}_{0.5}^{\text{III}}\text{F}_7(\text{H}_2\text{O})(\text{HCOO})(\text{amtetraz})_4)$ (7)

L'exploration du système chimique  $\text{FeF}_2/\text{FeF}_3\text{-Hamtetraz-HF}_{\text{aq.}}\text{-DMF}$  a été effectuée à 120°C, 140°C et 160°C. Deux phases 3D de même type structural mais de compositions différentes et dépendantes de la température ont été mises en évidence. Comme pour les phases du système précédent  $\text{ZnF}_2/\text{FeF}_3\text{-Hamtetraz-HF}_{\text{aq.}}\text{-DMF}$ , les cations  $[\text{Hdma}]^+$  issus de la décomposition du DMF se retrouvent localisés dans les cavités des structures. Les deux phases ont été préparées par voie solvothermale en réacteur Téflon de 25 mL sous pression autogène en autoclave Parr pendant 72 h. Les réactifs de départ sont pris en proportions identiques dans les deux cas : 35 mg de  $\text{FeF}_2$ , 42 mg de  $\text{FeF}_3$ , 2.63 mL de  $\text{HF}_{4\%}$ , 7.7 mg de 5-aminotétrazole monohydrate et 5 mL de DMF (rapports molaires  $\text{FeF}_2/\text{FeF}_3/\text{HF}_{\text{aq.}}/\text{Hamtetraz}$  5/5/80/10). A température de synthèse croissante, il apparaît :

- $[\text{Hdma}] \cdot (\text{Fe}_4^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}\text{F}_8(\text{H}_2\text{O})_2(\text{amtetraz})_4)$  (6) à 120°C,
- $[\text{Hdma}]_{1.5} \cdot (\text{Fe}_{4.5}^{\text{II}}\text{Fe}_{0.5}^{\text{III}}\text{F}_7(\text{H}_2\text{O})(\text{HCOO})(\text{amtetraz})_4)$  (7) favorisé à 140°C.

La synthèse a également été effectuée à 160°C. L'augmentation de la température induit alors une décomposition accrue de l'aminotétrazole, favorisant ainsi la cristallisation de l'impureté  $[\text{NH}_4]_3 \cdot (\text{FeF}_6)$ .

Si la coloration des deux phases est identique, cristaux marron/rouge, la morphologie des cristallites diffère toutefois selon la température de synthèse. A 120°C, de fines plaquettes associées en agglomérats sphériques de  $[\text{Hdma}] \cdot (\text{Fe}_4^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}\text{F}_8(\text{H}_2\text{O})_2(\text{amtetraz})_4)$  apparaissent (Figure 23 gauche) tandis que  $[\text{Hdma}]_{1.5} \cdot (\text{Fe}_{4.5}^{\text{II}}\text{Fe}_{0.5}^{\text{III}}\text{F}_7(\text{H}_2\text{O})(\text{HCOO})(\text{amtetraz})_4)$  se présente à 140°C sous la forme d'aiguilles assemblées par la base dans un arrangement du type "brush-like" (Figure 23 droite).

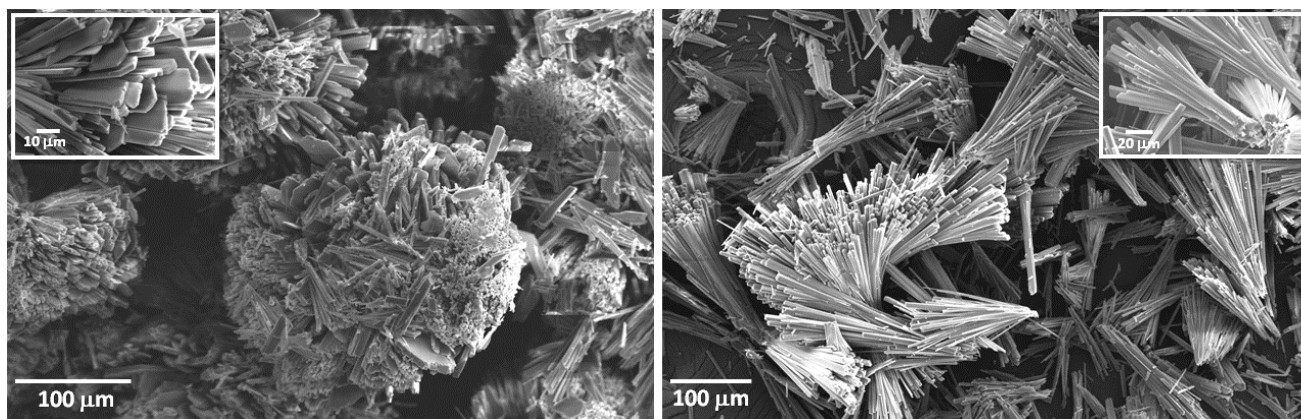


Figure 23 : Cliché MEB des cristallites de  $[\text{Hdma}] \cdot (\text{Fe}_4^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}\text{F}_8(\text{H}_2\text{O})_2(\text{amtetraz})_4)$  (6) (gauche) et  $[\text{Hdma}]_{1.5} \cdot (\text{Fe}_{4.5}^{\text{II}}\text{Fe}_{0.5}^{\text{III}}\text{F}_7(\text{H}_2\text{O})(\text{HCOO})(\text{amtetraz})_4)$  (7) (droite).

Tableau 17 : Données cristallographiques de  $[Hdma] \cdot (Fe_4^{II}Fe^{III}F_8(H_2O)_2(amtetraz)_4)$  (6) (gauche) et de  $[Hdma]_{1.5} \cdot (Fe_{4.5}^{II}Fe_{0.5}^{III}F_7(H_2O)(HCOO)(amtetraz)_4)$  (7) (droite).

N°	6	7
Formule brute	$Fe_5F_8O_2N_{21}C_6H_{20}$	$Fe_5F_7O_3N_{21.5}C_8H_{23}$
Masse molaire (g.mol <sup>-1</sup> )	849.59	880.64
Système, groupe d'espace	Monoclinique, $P2_1/m$	
$a$ (Å), $b$ (Å), $c$ (Å)	6.669(1), 12.245(1), 9.030(2)	6.612(1), 12.433(2), 8.808(2)
$\beta$ (°)	110.44(1)	107.72(1)
Volume (Å <sup>3</sup> ), $Z$	691.0(1), 1	689.6(1), 1
$\rho_{calc}$ . (g.cm <sup>-3</sup> ), $\mu$ (mm <sup>-1</sup> )	2.042, 2.665	2.121, 2.672
Température (K)	150	296
Taille du cristal (mm <sup>3</sup> )	0.03x0.08x0.16	0.02x0.05x0.07
Longueur d'onde (Å)	MoK $\alpha$ , 0.71073	
$\theta$ (°)	1.65 – 30.6	1.6 – 28.3
	-9 ≤ $h$ ≤ 9	-8 ≤ $h$ ≤ 8
Domaine des indices $hkl$	-17 ≤ $k$ ≤ 17	-16 ≤ $k$ ≤ 16
	-12 ≤ $l$ ≤ 12	-10 ≤ $l$ ≤ 11
Réflexions mesurées, uniques	16982, 1269	16829, 1355
Paramètres affinés	112	131
$R_1$ , $wR_2$ , Facteur de qualité de l'affinement	0.0852, 0.2212, 1.06	0.0389, 0.1027, 1.14
$\Delta\rho_{min} / \Delta\rho_{max}$ (e.Å <sup>-3</sup> )	-1.10 / 2.08	-0.47 / 0.91

Tableau 18 : Calculs de valence pour  $[Hdma] \cdot (Fe_4^{II}Fe^{III}F_8(H_2O)_2(amtetraz)_4)$  (6) (gauche) et  $[Hdma]_{1.5} \cdot (Fe_{4.5}^{II}Fe_{0.5}^{III}F_7(H_2O)(HCOO)(amtetraz)_4)$  (7) (droite).

	$[Hdma] \cdot (Fe_4^{II}Fe^{III}F_8(H_2O)_2(amtetraz)_4)$				$[Hdma]_{1.5} \cdot (Fe_{4.5}^{II}Fe_{0.5}^{III}F_7(H_2O)(HCOO)(amtetraz)_4)$			
i-j	$n$	$d_{ij}$ (Å)	$s_{ij}$	$\Sigma s_{ij}$ (Fe)	$n$	$d_{ij}$ (Å)	$s_{ij}$	$\Sigma s_{ij}$ (Fe)
Fe(1)-F(1)	2	2.00(1)	0.39	2.02	2	2.011(3)	0.38	2.01
Fe(1)-N(2)	4	2.20(1)	0.31		4	2.199(3)	0.31	
Fe(2)-F(1)	2	2.051(1)	0.42	1.92	2	2.033(3)	0.36	2.03
Fe(2)-N(1)	4	2.157(1)	0.27		4	2.178(3)	0.33	
Fe(3)-F(2)	2	2.058(6)	0.42	2.17	2	2.016(2)	0.37	1.95
Fe(3)-F(3)	1	2.132(5)	0.27		0.5	2.181(3)	0.24	
Fe(3)-O <sub>w</sub> (3)	1	2.132(5)	0.34		1.5	2.181(3)	0.30	
Fe(3)-N(4)	2	2.146(6)	0.36		2	2.189(3)	0.32	
Fe(4)-F(2)	4	1.930(5)	0.51	3.14	4	2.025(2)	0.36	2.10
Fe(4)-F(4)	1	1.94(1)	0.49		0.5	2.127(5)	0.28	
Fe(4)-O <sub>w</sub> (4)	1	1.94(1)	0.61		1.5	2.127(5)	0.35	

Les deux structures ont été déterminées dans le groupe d'espace  $P2_1/m$  (10). Les paramètres de maille et les volumes sont très proches. La diffraction de rayons X sur poudre permet de mettre en évidence des différences structurales subtiles qui se traduisent par un léger décalage des pics de diffraction (Figure 24).

Les deux phases possèdent une charpente tridimensionnelle avec des tunnels de section pseudo-carrée dans lesquelles les cations  $[Hdma]^+$  sont désordonnés (Figure 25 gauche). Les formulations proposées sont en accord avec l'évolution des températures de synthèse. En effet, à haute température, le DMF s'hydrolyse en diméthylamine et acide formique. L'augmentation de la température de synthèse de 120 à 140°C implique donc une décomposition plus importante du DMF et un milieu, *a priori*, plus réducteur pour les cations métalliques. Ceci se traduit par une insertion plus conséquente des cations  $[Hdma]^+$  et par la présence d'anions  $(HCOO)^-$  dans la structure de  $[Hdma]_{1.5} \cdot (Fe_{4.5}^{II}Fe_{0.5}^{III}F_7(H_2O)(HCOO)(amtetraz)_4)$  (140°C) par rapport à ce qui a lieu dans la structure de  $[Hdma] \cdot (Fe_4^{II}Fe^{III}F_8(H_2O)_2(amtetraz)_4)$  (120°C). Leur porosité, estimée à l'aide

du logiciel PLATON, reste assez faible : 4% pour **6** et 2% pour **7**.

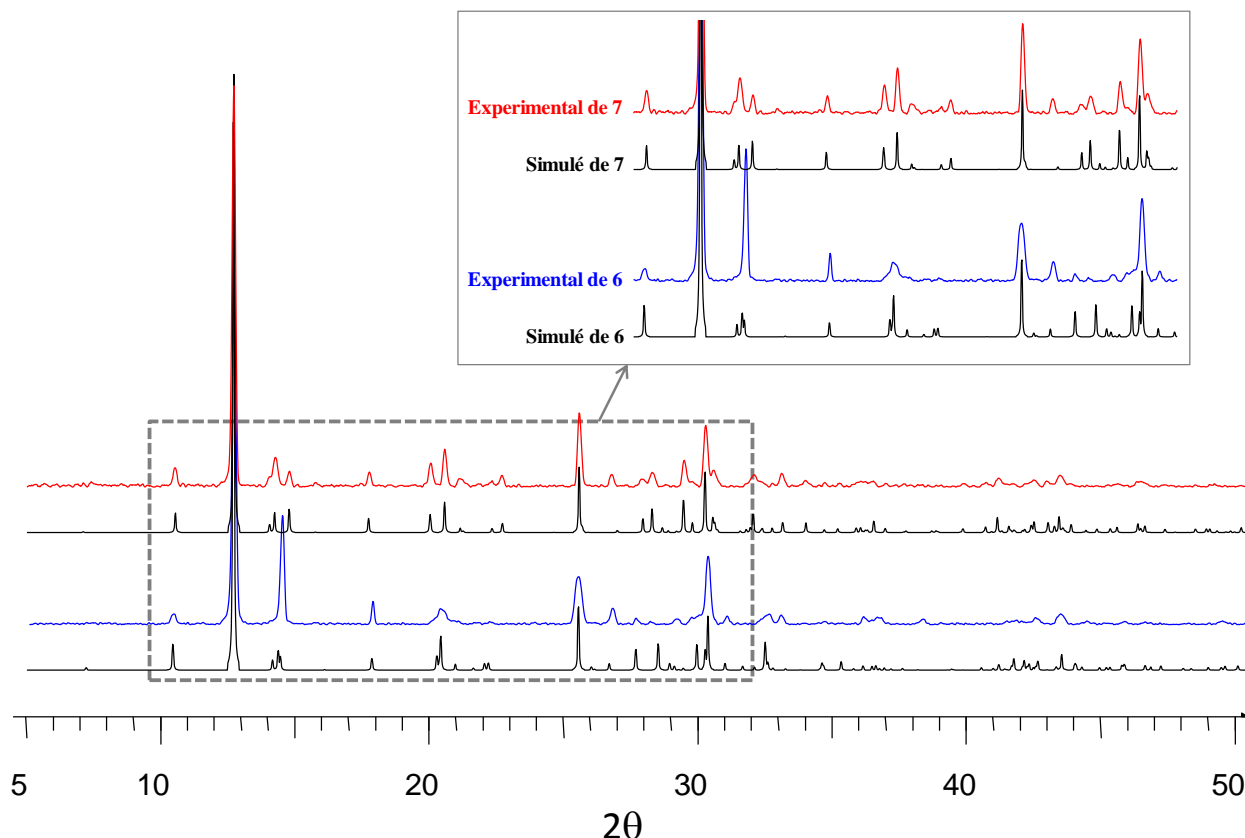


Figure 24 : Diagrammes de diffraction de rayons X sur poudre, expérimentaux et simulés, de  $[Hdma] \cdot (Fe_4^{II}Fe^{III}F_8(H_2O)_2(amtetraz)_4)(\mathbf{6})$  et  $[Hdma]_{1.5} \cdot (Fe_{4.5}^{II}Fe_{0.5}^{III}F_7(H_2O)(HCOO)(amtetraz)_4)(\mathbf{7})$ .

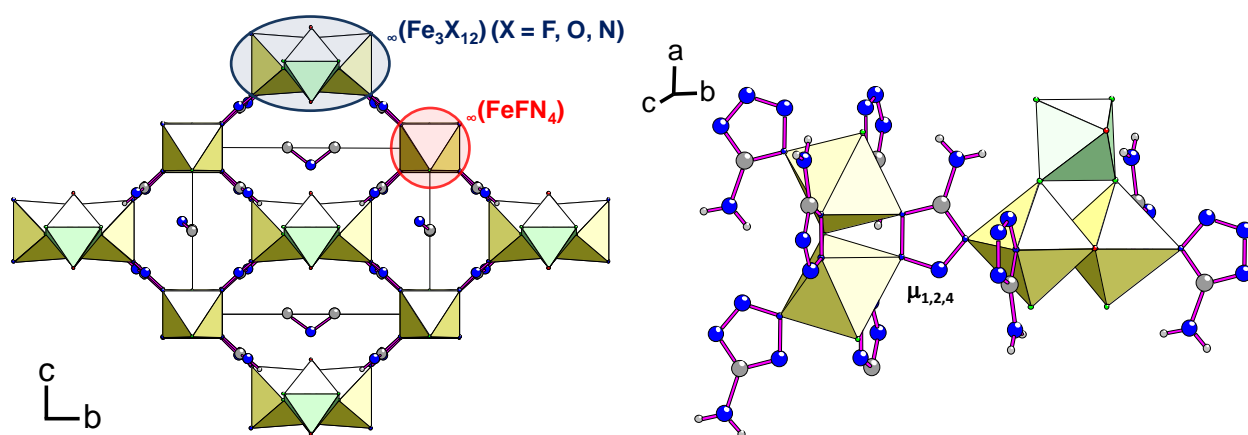


Figure 25 : Représentation commune simplifiée des structures de  $[Hdma] \cdot (Fe_4^{II}Fe^{III}F_8(H_2O)_2(amtetraz)_4)(\mathbf{6})$  et  $[Hdma]_{1.5} \cdot (Fe_{4.5}^{II}Fe_{0.5}^{III}F_7(H_2O)(HCOO)(amtetraz)_4)(\mathbf{7})$  (gauche). Mode de connexion de l'anion tétrazolate qui établit la liaison entre les chaînes  $\infty[Fe^{II}FN_4]$  et  $\infty[M_3X_{12}]$  (droite).

Le sous-réseau inorganique, monodimensionnel, est constitué de deux types de chaînes :  $\infty[Fe^{II}FN_4]$ , commune aux deux structures et  $\infty[Fe_3X_{12}]$  ( $X = O, F, N$ ). Elles sont orientées selon  $a$  et connectées selon les directions  $[011]$  et  $[0-11]$  (Figure 25) par les anions  $[amtetraz]^-$  dans le mode de coordination  $\mu_{1,2,4}$ . La chaîne  $\infty[Fe^{II}FN_4]$  résulte de l'alternance de deux atomes de fer en coordinence octaédrique et cristallographiquement indépendants, Fe(1) et Fe(2) (Figure 26).

Les polyèdres  $\text{Fe}^{\text{II}}\text{F}_2\text{N}_4$  sont liés par leurs atomes de fluor en position axiale. Les quatre atomes d'azote équatoriaux appartiennent à quatre cycles tétrazoliques distincts. La topologie  $\infty[\text{Fe}^{\text{II}}\text{FX}_4]$  de cette chaîne *trans* est fréquemment décrite dans la littérature pour des fluoroferrates à chaînes  $\infty[\text{Fe}^{\text{III}}\text{F}_5]^{2-}$ .<sup>13,14</sup>

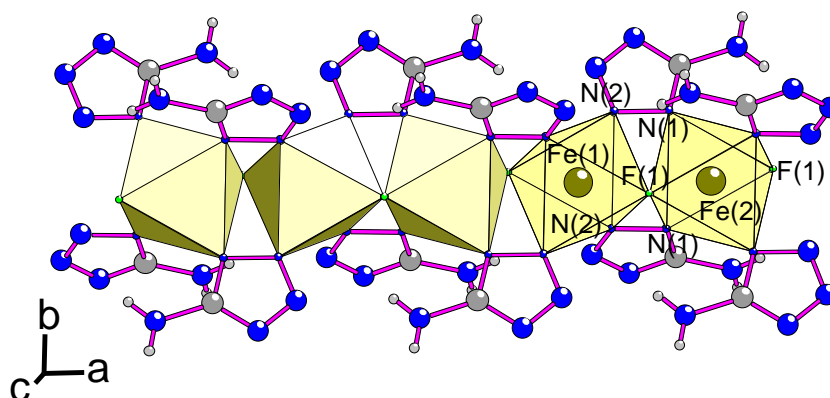


Figure 26 : Chaîne  $\infty[\text{Fe}^{\text{II}}\text{FN}_4]$  dans  $[\text{Hdma}] \cdot (\text{Fe}_4^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}\text{F}_8(\text{H}_2\text{O})_2(\text{amtetraz})_4)$  (6).

La deuxième chaîne, de formulation  $\infty[\text{Fe}_3\text{X}_{12}]$  ( $\text{X} = \text{F}, \text{N}, \text{O}$ ) adopte une architecture trouvée dans la structure de quelques fluorures hybrides.<sup>15,16</sup> Dans la phase qui cristallise à 120°C,  $[\text{Hdma}] \cdot (\text{Fe}_4^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}\text{F}_8(\text{H}_2\text{O})_2(\text{amtetraz})_4)$  (6), la formulation de la chaîne est  $\infty[\text{Fe}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{II}}_2\text{F}_6\text{O}_2\text{N}_4]$  (Figure 27 gauche). Les dimères  $\text{Fe}^{\text{II}}_2\text{F}_5\text{N}_4\text{O}$ , résultant de l'association de deux unités octaédriques  $\text{Fe}^{\text{II}}\text{N}_2\text{F}_3\text{O}$  par une arête commune, sont liés aux polyèdres  $\text{Fe}^{\text{III}}\text{F}_5\text{O}$  par quatre atomes de fluor équatoriaux (Figure 27 droite). Un désordre fluor/oxygène de molécules d'eau en proportion 0.5/0.5 a été introduit pour les atomes en position axiale F(4)/O<sub>w</sub>(4) de  $\text{Fe}^{\text{III}}\text{F}_5\text{O}$  et pour les atomes F(3)/O<sub>w</sub>(3) qui constituent l'arête du dimère (Figure 27 droite). Les distances Fe-F et les études Mössbauer, développées en détail ci-après, sont significatives d'une valence II pour les atomes Fe(1), Fe(2) et Fe(3) et d'une valence III pour l'atome Fe(4).

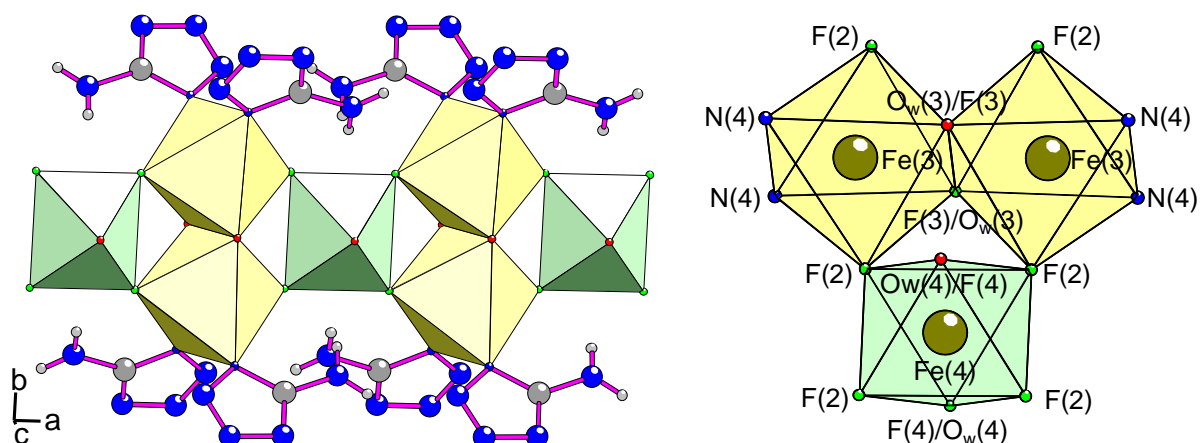


Figure 27 : Chaîne  $\infty[\text{Fe}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{II}}_2\text{F}_6\text{O}_2\text{N}_4]$  (gauche) et connexion du dimère  $\text{Fe}^{\text{II}}_2\text{F}_5\text{N}_4\text{O}$  et de l'octaèdre  $\text{Fe}^{\text{III}}\text{F}_5\text{O}$  (droite) dans  $[\text{Hdma}] \cdot (\text{Fe}_4^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}\text{F}_8(\text{H}_2\text{O})_2(\text{amtetraz})_4)$  (6).

<sup>13</sup>E. Herdtweck, J. Graulich and D. Babel, *Z. Naturforsch. B*, 1990, **45**, 161–169.

<sup>14</sup>C. Frommen, L. Schröder, U. Bentrop, W. Massa and J. Pebler, *Z. Naturforsch. B*, 1995, **50**, 1627–1637.

<sup>15</sup>T. Mahenthirarajah, Y. Li and P. Lightfoot, *Dalton Trans.*, 2009, 3280–3285.

<sup>16</sup>N. Herron, D. L. Thorn, R. L. Harlow and F. Davidson, *J. Am. Chem. Soc.*, 1993, **115**, 3028–3029.

Dans  $[Hdma]_{1.5} \cdot (Fe_{4.5}^{II}Fe_{0.5}^{III}F_7(H_2O)(HCOO)(amtetraz)_4)$  (**7**), la formulation de la deuxième chaîne est  $\infty[Fe_{2.5}^{II}Fe_{0.5}^{III}F_5O_3N_4]$  (Figure 28 gauche). La connexion entre les dimères  $Fe_2^{II}F_{4.5}N_4O_{1.5}$  et les octaèdres  $(Fe_{0.5}^{II}Fe_{0.5}^{III})F_{4.5}O_{1.5}$ , déjà observée dans  $[Hdma] \cdot (Fe_4^{II}Fe^{III}F_8(H_2O)_2(amtetraz)_4)$ , est assurée par quatre atomes de fluor F(2) équatoriaux. Ces entités sont également liées par des anions formate pontants, issus de la décomposition du DMF. Les atomes de carbone sont statistiquement distribués ( $\tau = 0.5$ ) afin d'éviter l'interpénétration des cations  $[Hdma]^+$  et des anions  $(HCOO)^-$ . Les atomes d'oxygène et de fluor localisés dans les sites F(3)/O<sub>w</sub>(3) et F(4)/O<sub>w</sub>(4) sont également désordonnés avec un rapport F/O égal à 0.25/0.75. Enfin, les calculs de valence et les études Mössbauer conduisent à attribuer un désordre  $Fe^{II}/Fe^{III}$  (0.5/0.5) dans l'octaèdre  $Fe(4)F_{4.5}O_{1.5}$  alors que les cations Fe(1), Fe(2), Fe(3) sont uniquement divalents.

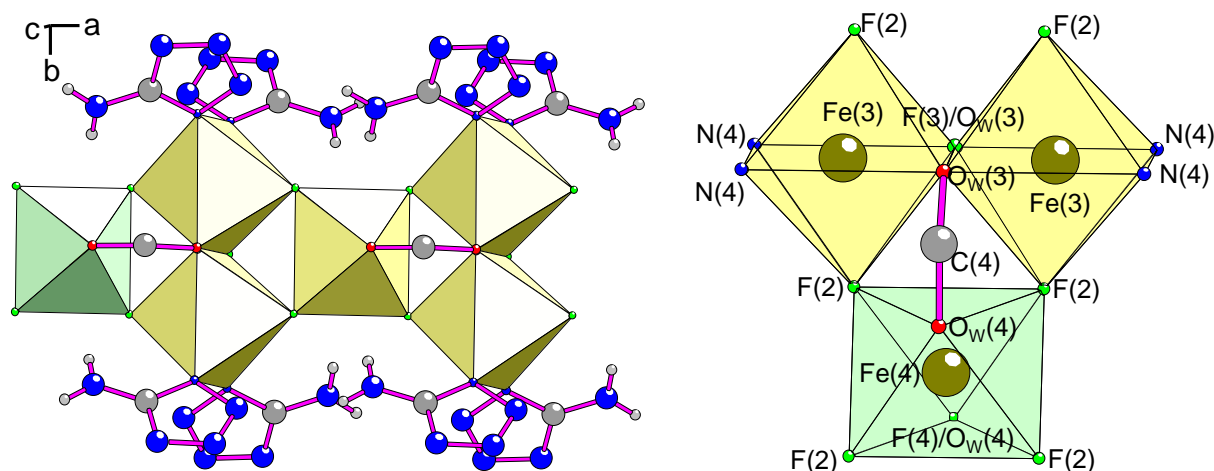


Figure 28 : Chaîne  $\infty[Fe_{2.5}^{II}Fe_{0.5}^{III}F_5O_3N_4]$  (gauche) et connexion du dimère  $Fe_2^{II}F_{4.5}N_4O_{1.5}$  et de l'octaèdre  $(Fe_{0.5}^{II}Fe_{0.5}^{III})F_{4.5}O_{1.5}$  (droite) dans  $[Hdma]_{1.5} \cdot (Fe_{4.5}^{II}Fe_{0.5}^{III}F_7(H_2O)(HCOO)(amtetraz)_4)$  (**7**).

## 4.2 - Spectrométrie $^{57}Fe$ Mössbauer de 6 et 7

Les spectres Mössbauer de  $[Hdma] \cdot (Fe_4^{II}Fe^{III}F_8(H_2O)_2(amtetraz)_4)$  (**6**) et de  $[Hdma]_{1.5} \cdot (Fe_{4.5}^{II}Fe_{0.5}^{III}F_7(H_2O)(HCOO)(amtetraz)_4)$  (**7**) ont été enregistrés à 300 K et 77 K (Figure 29). Ils montrent clairement des bandes larges et asymétriques dont la structure hyperfine résulte de l'association de plusieurs composantes quadripolaires non résolues ; leur décomposition n'est pas *a priori* unique. La présence d'une éventuelle orientation préférentielle de l'échantillon, favorisant une asymétrie de la structure quadripolaire hyperfine est écartée car la rotation de l'échantillon par rapport à la direction du rayonnement  $\gamma$  n'induit aucun changement de la structure hyperfine. D'autre part, l'analyse visuelle de chaque spectre permet de supposer la présence d'espèces divalentes et trivalentes. La proportion de  $Fe^{3+}$  (tracé rouge sur les spectres) est calculée à partir de la différence de surface des pics d'absorption entre les basses et hautes vitesses (inférieures ou supérieures à  $\approx 1 \text{ mm.s}^{-1}$ ). A 300 K et 77 K, le pourcentage molaire de  $Fe^{3+}$  est estimé à 20% pour  $[Hdma] \cdot (Fe_4^{II}Fe^{III}F_8(H_2O)_2(amtetraz)_4)$  (**6**) tandis que ce pourcentage est de 10% pour  $[Hdma]_{1.5} \cdot (Fe_{4.5}^{II}Fe_{0.5}^{III}F_7(H_2O)(HCOO)(amtetraz)_4)$  (**7**). La valeur estimée pour  $[Hdma] \cdot (Fe_4^{II}Fe^{III}F_8(H_2O)_2(amtetraz)_4)$  (**6**) est en accord avec celle issue de la détermination



structurale. La valeur estimée pour  $[Hdma]_{1.5} \cdot (Fe_{4.5}^{II}Fe_{0.5}^{III}F_7(H_2O)(HCOO)(amtetraz)_4)$  (7) a conduit, par contre, à reprendre l'affinement de la structure à partir des données monocristal.

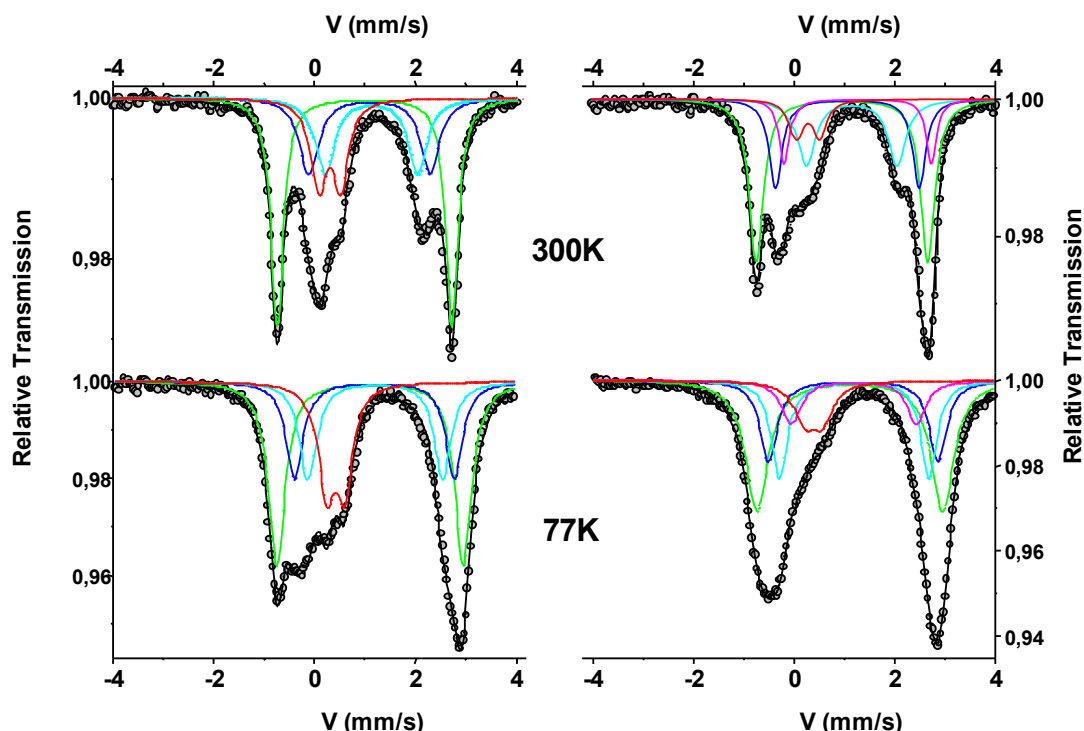


Figure 29 : Spectres  $^{57}Fe$  Mössbauer de  $[Hdma] \cdot (Fe_4^{II}Fe^{III}F_8(H_2O)_2(amtetraz)_4)$  (6) (gauche) et de  $[Hdma]_{1.5} \cdot (Fe_{4.5}^{II}Fe_{0.5}^{III}F_7(H_2O)(HCOO)(amtetraz)_4)$  (7) (droite) enregistrés à 300 K et 77 K.

La dernière étape consiste à affiner les structures hyperfines à l'aide d'un nombre minimal de doublets quadripolaires afin d'établir des corrélations physiques entre 300 K et 77 K pour chaque échantillon, ainsi que la corrélation de structure entre les deux échantillons. Une modélisation sur la base de quatre et cinq éléments quadripolaires a été obtenue avec succès pour  $[Hdma] \cdot (Fe_4^{II}Fe^{III}F_8(H_2O)_2(amtetraz)_4)$  et  $[Hdma]_{1.5} \cdot (Fe_{4.5}^{II}Fe_{0.5}^{III}F_7(H_2O)(HCOO)(amtetraz)_4)$ , respectivement. Le Tableau 19 rassemble les valeurs correspondantes des paramètres hyperfins. Les valeurs du déplacement isomérique sont clairement compatibles avec une valence mixte du fer et la présence d'espèces  $Fe^{2+}$  et  $Fe^{3+}$  haut spin.

Tableau 19 : Paramètres hyperfins affinés de  $[Hdma] \cdot (Fe_4^{II}Fe^{III}F_8(H_2O)_2(amtetraz)_4)$  (6) et de  $[Hdma]_{1.5} \cdot (Fe_{4.5}^{II}Fe_{0.5}^{III}F_7(H_2O)(HCOO)(amtetraz)_4)$  (7) à 300 K et 77 K.

	300 K				77 K			
	$\delta$ (mm/s) $\pm 0.02$	$\Gamma$ (mm/s) $\pm 0.02$	$\Delta$ (mm/s) $\pm 0.05$	% $\pm 2$	$\delta$ (mm/s) $\pm 0.02$	$\Gamma$ (mm/s) $\pm 0.02$	$\Delta$ (mm/s) $\pm 0.05$	% $\pm 2$
6	1.11	0.29	3.44	41	1.22	0.40	3.67	39
	1.20	0.44	2.39	20	1.31	0.40	3.14	20
	1.23	0.44	1.83	20	1.32	0.40	2.66	20
	0.41	0.35	0.43	19	0.53	0.38	0.35	21
7	1.10	0.34	3.42	40	1.23	0.55	3.65	40
	1.24	0.30	2.68	19	1.30	0.41	3.34	19
	1.23	0.38	1.80	20	1.32	0.38	2.94	21
	1.25	0.28	2.95	11	1.32	0.45	2.47	11
	0.40	0.32	0.41	10	0.50	0.50	0.35	10

$\delta$  : déplacement isomérique ;  $\Gamma$  : largeur à mi-hauteur ;  $\Delta$  : séparation quadripolaire



Les proportions de chacune des composantes (Tableau 19) ont été affinées pour  $[\text{Hdma}] \cdot (\text{Fe}_4^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}\text{F}_8(\text{H}_2\text{O})_2(\text{amtetraz})_4)$  sans aucune contrainte et se trouvent en accord avec celles estimées à partir de la diffraction des rayons X. Au contraire, des contraintes d'affinement ont dû être appliquées pour  $[\text{Hdma}]_{1.5} \cdot (\text{Fe}_{4.5}^{\text{II}}\text{Fe}_{0.5}^{\text{III}}\text{F}_7(\text{H}_2\text{O})(\text{HCOO})(\text{amtetraz})_4)$ . Il est important de remarquer que des valeurs équivalentes du facteur de recul de Lamb-Mössbauer ont été supposées pour  $\text{Fe}^{2+}$  et  $\text{Fe}^{3+}$ . Toutefois, il est clair que la proportion d'ion  $\text{Fe}^{3+}$  dans  $[\text{Hdma}]_{1.5} \cdot (\text{Fe}_{4.5}^{\text{II}}\text{Fe}_{0.5}^{\text{III}}\text{F}_7(\text{H}_2\text{O})(\text{HCOO})(\text{amtetraz})_4)$  est moitié de celle trouvée dans  $[\text{Hdma}] \cdot (\text{Fe}_4^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}\text{F}_8(\text{H}_2\text{O})_2(\text{amtetraz})_4)$ . Cette différence a conduit à introduire un taux d'occupation moitié en  $\text{Fe}^{2+}$  et  $\text{Fe}^{3+}$  sur le site Fe(4) dans  $[\text{Hdma}]_{1.5} \cdot (\text{Fe}_{4.5}^{\text{II}}\text{Fe}_{0.5}^{\text{III}}\text{F}_7(\text{H}_2\text{O})(\text{HCOO})(\text{amtetraz})_4)$  et à reprendre les affinements des données de diffraction en conséquence.

### 4.3 - Comportement thermique de 6 et 7

Les deux phases présentent un comportement thermique identique avec trois étapes de décomposition qui sont confirmées par thermodiffraction de rayons X. Trois domaines se succèdent et correspondent à la phase hybride, à une phase amorphe et à l'hématite  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Dans le premier domaine un léger déplacement des pics de diffraction vers les grands angles peut être observé avec l'augmentation de la température ; la diminution du volume peut y être expliquée par l'élimination des molécules d'eau et d'acide formique.

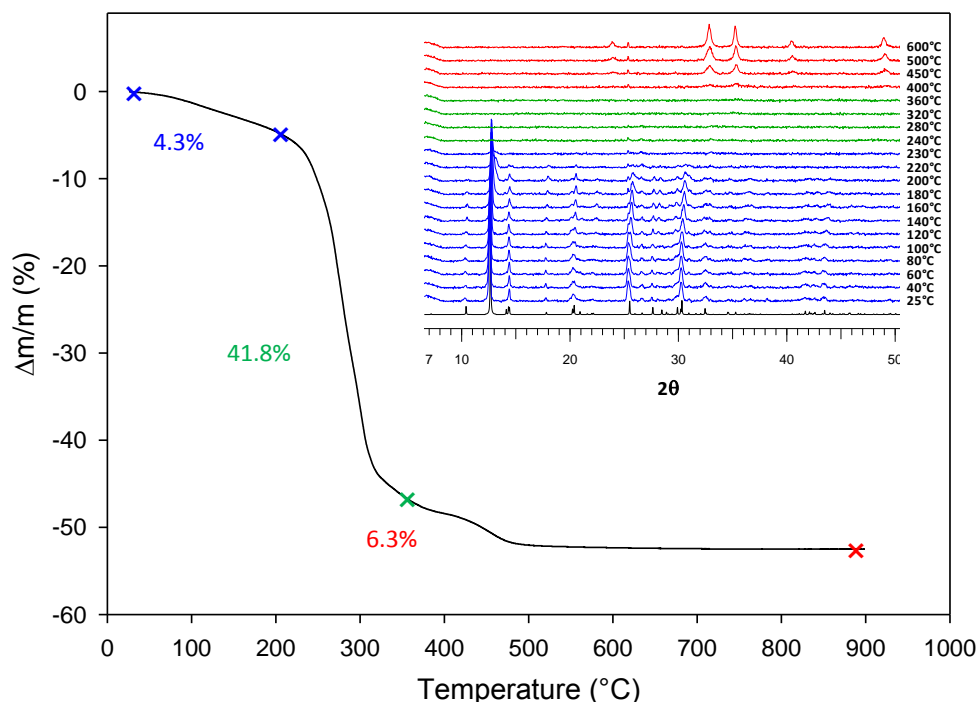


Figure 30 : Courbe thermogravimétrique et thermodiffraction de rayons X sous air de  $[\text{Hdma}] \cdot (\text{Fe}_4^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}\text{F}_8(\text{H}_2\text{O})_2(\text{amtetraz})_4)$  (6).

Pour  $[\text{Hdma}] \cdot (\text{Fe}_4^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}\text{F}_8(\text{H}_2\text{O})_2(\text{amtetraz})_4)$  (6) (Figure 30), la première perte de masse entre 25 et 210 $^{\circ}\text{C}$  est attribuée au départ des deux molécules d'eau (%exp./théo. : 4.3/4.2). La deuxième perte s'étale jusqu'à 360 $^{\circ}\text{C}$  avec une élimination supposée de molécules d'aminotétrazole et de HF. Il en résulte une phase amorphe de formulation proche de  $\text{FeOF}$  (%exp./théo. : 41.8/42.3).

A  $T > 360^\circ\text{C}$ , l'hydrolyse lente de l'oxyfluorure aboutit à l'hématite  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  (%exp./théo. : 6.3/6.5).

Pour  $[\text{Hdma}]_{1.5} \cdot (\text{Fe}_{4.5}^{\text{II}}\text{Fe}_{0.5}^{\text{III}}\text{F}_7(\text{H}_2\text{O})(\text{HCOO})(\text{amtetraz})_4)$  (7) (Figure 31), il est supposé qu'une perte de molécules d'eau, de dihydrogène et de dioxyde de carbone (issus de la décomposition du formate) a lieu entre 25 et  $230^\circ\text{C}$  (%exp./théo. : 6.9/7.3). Les deuxième et troisième pertes sont identiques à celles de  $[\text{Hdma}] \cdot (\text{Fe}_4^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}\text{F}_8(\text{H}_2\text{O})_2(\text{amtetraz})_4)$  avec la formation d'une phase amorphe FeOF (%exp./théo. : 41.4/41.2) suivie de la recristallisation de  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  (%exp./théo. : 5.9/6.2).

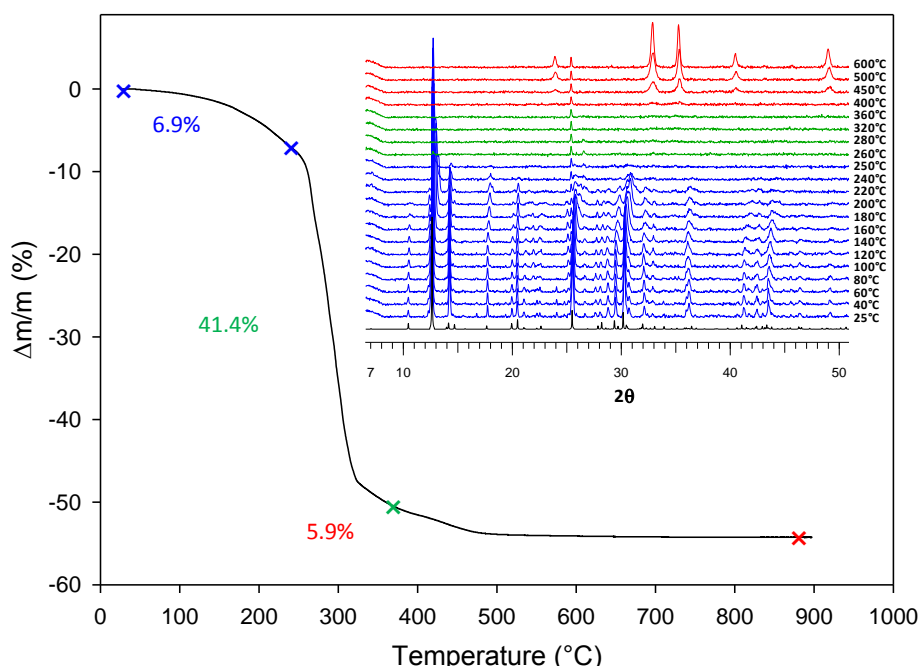


Figure 31 : Courbe thermogravimétrique et thermodiffraction de rayons X sous air de  $[\text{Hdma}]_{1.5} \cdot (\text{Fe}_{4.5}^{\text{II}}\text{Fe}_{0.5}^{\text{III}}\text{F}_7(\text{H}_2\text{O})(\text{HCOO})(\text{amtetraz})_4)$  (7).

#### 4.4 - Propriétés magnétiques de 6 et 7

L'aimantation des deux phases  $[\text{Hdma}] \cdot (\text{Fe}_4^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}\text{F}_8(\text{H}_2\text{O})_2(\text{amtetraz})_4)$  (6) et  $[\text{Hdma}]_{1.5} \cdot (\text{Fe}_{4.5}^{\text{II}}\text{Fe}_{0.5}^{\text{III}}\text{F}_7(\text{H}_2\text{O})(\text{HCOO})(\text{amtetraz})_4)$  (7) a été mesurée sous des champs de 0.1 T et 1 T entre 2 K et 300 K. Dans le domaine linéaire des plus hautes températures, la susceptibilité magnétique qui en est déduite, suit un comportement du type Curie-Weiss. Dans l'intervalle 100-300 K pour  $[\text{Hdma}] \cdot (\text{Fe}_4^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}\text{F}_8(\text{H}_2\text{O})_2(\text{amtetraz})_4)$  (6), la constante de Curie molaire est  $C_M^{\text{exp.}} = 17.96(3)$  et la température de Curie paramagnétique  $\theta_P = -96.4(6)$  K indique une prédominance d'interactions d'échange antiferromagnétiques. La valeur expérimentale de la constante de Curie est très proche de la valeur théorique  $C_M^{\text{th.}} = 16.37$  par unité formulaire, calculée pour 4 cations  $\text{Fe}^{2+}$  et 1 cation  $\text{Fe}^{3+}$  en configurations haut spin (HS) et pour des moments de spin seul. La différence entre ces valeurs, expérimentale et calculée, peut être expliquée par une faible contribution du moment orbital de  $\text{Fe}^{2+}$ .<sup>17</sup> A température inférieure à 100 K, la

<sup>17</sup>S. Blundell, *Magnetism in Condensed Matter*, Oxford University Press, 2001.

susceptibilité magnétique inverse  $1/\chi_M$  de  $[\text{Hdma}] \cdot (\text{Fe}_4^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}\text{F}_8(\text{H}_2\text{O})_2(\text{amtetraz})_4)$  (6) dévie d'un comportement de Curie-Weiss et une croissance forte de  $\chi$  est observée au dessous de 50 K (Figure 32 (a)). De plus, la susceptibilité magnétique varie fortement en fonction du champ appliqué, 0.1 T ou 1 T (Figure 32 b) ; cette dépendance indique qu'une composante ferromagnétique faible apparaît à  $T \sim 30$  K. Enfin, il faut noter que les comportements diffèrent à  $T < 5$  K selon que l'échantillon est refroidi sous champ (*field cooled* FC) ou non (*zero field cooled* ZFC) (Figure 32 a insert).

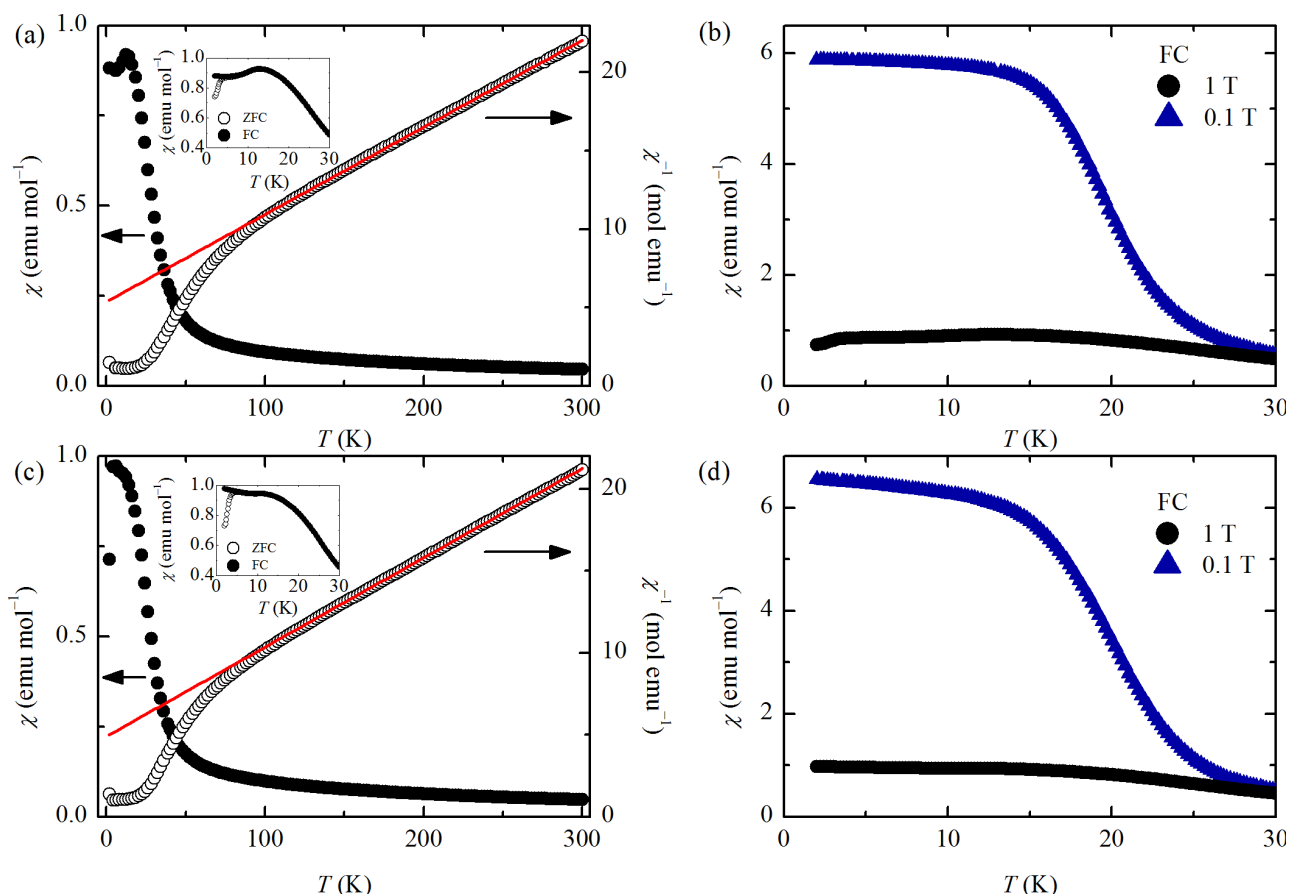


Figure 32 : Variation de  $\chi$  et  $1/\chi$  pour  $[\text{Hdma}] \cdot (\text{Fe}_4^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}\text{F}_8(\text{H}_2\text{O})_2(\text{amtetraz})_4)$  (6) (a) et  $[\text{Hdma}]_{1.5} \cdot (\text{Fe}_{4.5}^{\text{II}}\text{Fe}_{0.5}^{\text{III}}\text{F}_7(\text{H}_2\text{O})(\text{HCOO})(\text{amtetraz})_4)$  (7) (c) pour un champ de 1 T (inserts, ZFC et FC variations de  $\chi$ ). Variation de  $\chi$  en fonction de  $T$  sous champs appliqués de 0.1 T et 1 T pour  $[\text{Hdma}] \cdot (\text{Fe}_4^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}\text{F}_8(\text{H}_2\text{O})_2(\text{amtetraz})_4)$  (b) et  $[\text{Hdma}]_{1.5} \cdot (\text{Fe}_{4.5}^{\text{II}}\text{Fe}_{0.5}^{\text{III}}\text{F}_7(\text{H}_2\text{O})(\text{HCOO})(\text{amtetraz})_4)$  (d).

Le comportement magnétique de  $[\text{Hdma}]_{1.5} \cdot (\text{Fe}_{4.5}^{\text{II}}\text{Fe}_{0.5}^{\text{III}}\text{F}_7(\text{H}_2\text{O})(\text{HCOO})(\text{amtetraz})_4)$  (7) est similaire à celui de  $[\text{Hdma}] \cdot (\text{Fe}_4^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}\text{F}_8(\text{H}_2\text{O})_2(\text{amtetraz})_4)$ . La constante de Curie molaire  $C_M^{\text{exp.}} = 18.33(3)$  et la température de Weiss  $\theta_P = -88.9(4)$  K sont calculées dans la gamme 100-300 K. La valeur de la constante de Curie  $C_M^{\text{exp.}}$  est à nouveau cohérente avec une valeur de spin seul ( $C_M^{\text{th.}} = 15.69$ ) et une contribution orbitale pour  $\text{Fe}^{2+}$  ( $C_M^{\text{th.}} = 19.06$ ). De plus,  $[\text{Hdma}]_{1.5} \cdot (\text{Fe}_{4.5}^{\text{II}}\text{Fe}_{0.5}^{\text{III}}\text{F}_7(\text{H}_2\text{O})(\text{HCOO})(\text{amtetraz})_4)$  présente aussi une transition au dessous de  $\sim 30$  K (Figure 32 d) et les comportements FC et ZFC diffèrent à  $T < 5$  K (Figure 32 b insert).

Au vu de ces résultats, il est possible de conclure que les deux phases présentent deux

transitions magnétiques. Comme il a été décrit précédemment, les deux structures comportent deux types de chaînes inorganiques distinctes dont une, construite uniquement à partir d'espèces  $\text{Fe}^{2+}$ , est commune aux deux structures. Les deux transitions magnétiques observées vers 30 K et 5 K pourraient donc résulter d'un mécanisme d'ordre différent pour chacune des chaînes.

Dans les deux phases, il est important de noter que les sites Fe(3) et Fe(4) forment un réseau triangulaire géométriquement frustré (Figure 27 et Figure 28). La concurrence des interactions d'échange entre les sites voisins de fer pourrait ainsi jouer un rôle dans les comportements magnétiques observés à basse température. Une méthode très approximative employée pour évaluer la frustration magnétique dans un matériau consiste à calculer le rapport  $f = |\theta_P|/T_C$  entre l'énergie des interactions magnétiques donnée par la grandeur de la constante  $\theta_P$  et l'énergie de l'ordre magnétique donnée par la température d'ordre  $T_C$ . Les systèmes magnétiquement non-frustrés présentent typiquement une valeur de  $f$  proche de 1 tandis qu'une valeur supérieure à 1 est le signe de frustration. Les indices de frustration  $f$  pour les deux transitions à  $T_{C1} \sim 30$  K et  $T_{C2} \sim 5$  K sont respectivement  $f_1 \sim 3.2$  et  $3.0$  et  $f_2 \sim 19.3$  et  $17.8$ , confirmant une forte frustration magnétique des réseaux. Toutefois, il n'est pas possible de discuter davantage ces valeurs, aucune expérience de diffraction de neutrons n'ayant été réalisée pour déterminer les structures magnétiques.

## **5 - Effet de la température sur la dimensionnalité des réseaux hybrides : système $\text{ZnF}_2\text{-HF}_{\text{aq.}}\text{-Hamtetraz-MeCN}$**

Parmi les paramètres pouvant avoir une très forte influence sur la cristallisation de polymères de coordination se trouve la température. Nous nous sommes donc intéressés à son effet sur le système  $\text{ZnF}_2\text{-HF}_{\text{aq.}}\text{-5-aminotétrazole}$  dans l'acétonitrile. Pour cela, les synthèses ont été conduites en conditions de concentrations identiques (10/80/10) en autoclave Parr de 25 mL aux températures de 120°C, 130°C et 140°C.

A 120°C, deux nouveaux fluorures coexistent,  $\text{ZnF}_2(\text{H}_2\text{O})(\text{Hamtetraz})(\mathbf{8})$  et  $\text{ZnF}_2(\text{Hamtetraz})_2(\mathbf{9})$  et développent un réseau hybride monodimensionnel ; la phase hydratée constitue la phase majoritaire. A 130°C,  $\text{ZnF}_2(\text{H}_2\text{O})(\text{Hamtetraz})$  est toujours présent et se trouve accompagné d'une nouvelle phase 2D de type MOF,  $\text{Zn}_3\text{F}_5(\text{H}_2\text{O})_2(\text{amtetraz})(\mathbf{10})$ . Enfin, la température de synthèse de 140°C permet l'obtention d'une phase 3D MOF de formulation  $[\text{NH}_4] \cdot (\text{Zn}_4\text{F}_5(\text{amtetraz})_4) \cdot 3\text{H}_2\text{O}(\mathbf{11})$ . Le domaine restreint de température, entre 120°C et 140°C, a donc permis de mettre en évidence quatre nouveaux fluorures hybrides, dont la dimensionnalité du réseau augmente avec la température (Figure 33). Parallèlement, l'élévation de température conduit à une déprotonation de la molécule organique. Il faut noter également la présence de cations  $\text{NH}_4^+$  dans la phase 3D, liée à la décomposition de l'aminotétrazole à 140°C (cf.2.2 -). La formation *in situ* du cation ammonium, issu de la protonation de l'ammoniac, engendre un pH plus basique et explique la déprotonation du cycle tétrazole au dessus de 120°C.

La synthèse en autoclave classique des deux MOFs, bi- et tridimensionnels, n'ayant abouti

qu'à des mélanges biphasés, des synthèses solvothermales à 160°C ont été reprises par voie microondes. Le mélange réactionnel a cependant été quelque peu modifié. Il fait intervenir  $\text{ZnF}_2$ ,  $\text{HF}_{\text{aq.}}$ , un mélange eau/acétonitrile, l'aminotétrazole et une solution d'ammoniaque.  $\text{Zn}_3\text{F}_5(\text{H}_2\text{O})_2(\text{amtetraz})$  (**10**) est préparé à partir de 155.5 mg de  $\text{ZnF}_2$ , 5.268 mL de  $\text{HF}_{4\%}$ , 5.75 d'acétonitrile, 4 mL d'eau, 154.5 mg de 5-aminotétrazole monohydrate et 250  $\mu\text{L}$  d'ammoniac concentré.  $[\text{NH}_4]\cdot(\text{Zn}_4\text{F}_5(\text{amtetraz})_4)\cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (**11**) est obtenu en remplaçant les 9.75 mL de mélange acétonitrile/eau précédent par un mélange de 7.25 mL d'acétonitrile et 2.5 mL d'eau.

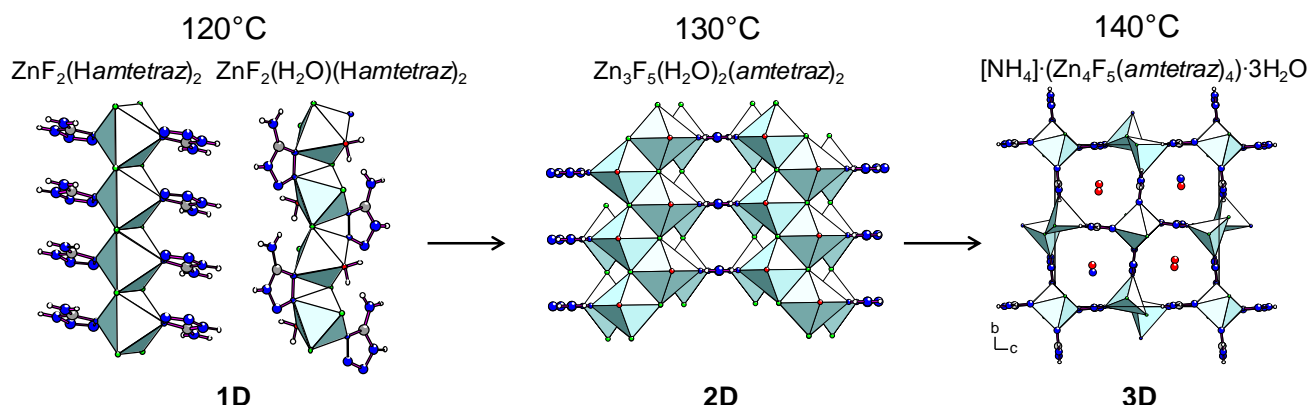


Figure 33 : Evolution de la dimensionnalité des polymères de coordination du système  $\text{ZnF}_2\text{-HF}_{\text{aq.}}$ -5-aminotétrazole en fonction de la température.

Tableau 20 : Données cristallographiques de  $\text{ZnF}_2(\text{H}_2\text{O})(\text{Hamtetraz})$  (**8**),  $\text{ZnF}_2(\text{Hamtetraz})_2$  (**9**),  $\text{Zn}_3\text{F}_5(\text{H}_2\text{O})_2(\text{amtetraz})$  (**10**) et  $[\text{NH}_4]\cdot(\text{Zn}_4\text{F}_5(\text{amtetraz})_4)\cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (**11**).

N°	8	9	10	11
Formule brute	$\text{ZnF}_2\text{ON}_5\text{CH}_5$	$\text{ZnF}_2\text{N}_{10}\text{C}_2\text{H}_6$	$\text{Zn}_3\text{F}_5\text{O}_2\text{N}_5\text{CH}_6$	$\text{Zn}_4\text{F}_5\text{O}_3\text{N}_{21}\text{C}_4\text{H}_{18}$
Masse molaire ( $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ )	206.47	273.52	411.25	764.88
Système cristallin	orthorhombique	monoclinique	orthorhombique	monoclinique
Groupe d'espace	$P2_12_12_1$	$P2_1/n$	$Fmmm$	$P2_1/c$
$a$ (Å)	6.2611(6)	3.2988(1)	3.9732(18)	6.5873(1)
$b$ (Å)	6.9066(5)	12.2103(4)	17.551(7)	12.9396(3)
$c$ (Å)	13.607(1)	10.2295(3)	25.28(1)	13.0141(3)
$\beta$ (°)		97.205		90.023(1)
Volume (Å <sup>3</sup> ), Z	588.4(1), 4	408.8(1), 2	1762.8(13), 8	1109.3(1), 8
$\rho_{\text{calc.}}$ ( $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ )	2.331	2.222	3.098	2.260
$\mu$ ( $\text{mm}^{-1}$ )	4.152	3.026	8.175	4.374
Température (K)			296	
Taille du cristal ( $\text{mm}^3$ )	0.17x0.10x0.07	0.20x0.12x0.08	0.22x0.14x0.03	0.08x0.13x0.16
Longueur d'onde (Å)			$\text{MoK}_{\alpha}$ , 0.71073	
$\theta$ (°)	3.3 – 28.3	2.61 – 39.74	2.34 – 27.45	1.56 – 27.49
	$-9 \leq h \leq 9$	$-9 \leq h \leq 9$	$-9 \leq h \leq 9$	$-8 \leq h \leq 8$
Domaine des indices $hkl$	$-17 \leq k \leq 17$	$-17 \leq k \leq 17$	$-17 \leq k \leq 17$	$-16 \leq k \leq 16$
	$-12 \leq l \leq 12$	$-12 \leq l \leq 12$	$-12 \leq l \leq 12$	$-16 \leq l \leq 16$
Réflexions uniques/ obs.	1712/1130	2476/2157	1171/956	2542/2469
Paramètres affinés	98	70	53	162
$R_1, wR_2$ [ $I > 2\sigma(I)$ ]	0.0428, 0.0771	0.0632, 0.1737	0.0486, 0.1431	0.0513, 0.1428
Facteur de qualité de l'affin.	0.999	1.266	1.257	1.250
$\Delta\rho_{\text{min}} / \Delta\rho_{\text{max}}$ ( $\text{e}\cdot\text{\AA}^{-3}$ )	-0.496, 0.510	-1.025, 4.708	-1.614, 1.559	-0.863, 4.026

Tableau 21 : Distances interatomiques (Å) dans  $\text{ZnF}_2(\text{H}_2\text{O})(\text{Hamtetraz})$  (**8**) et  $\text{ZnF}_2(\text{Hamtetraz})_2$  (**9**).

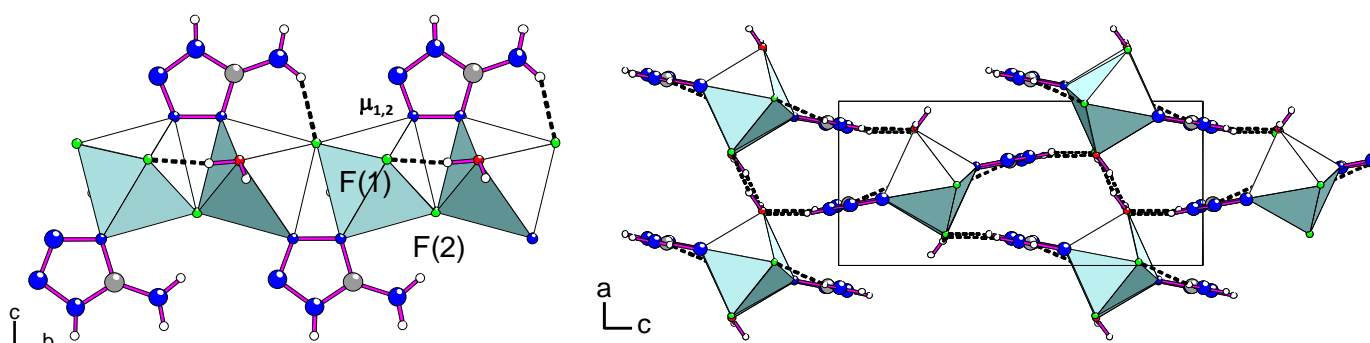
$\text{ZnF}_2(\text{H}_2\text{O})(\text{Hamtetraz})$ ( <b>8</b> )				$\text{ZnF}_2(\text{Hamtetraz})_2$ ( <b>9</b> )			
Zn(1)-F(2)	2.004(2)	N(1)-C(1)	1.329(6)	Zn(1)-N(4) x2 Zn(1)-F(1) x2 Zn(1)-F(1) x2	2.052(2) 2.099(2) 2.161(2)	N(4)-C(1)	1.336(3)
Zn(1)-F(2)	2.005(2)	N(1)-N(2)	1.362(5)			N(4)-N(3)	1.360(3)
Zn(1)-F(1)	2.099(3)	N(2)-N(3)	1.285(5)			N(3)-N(2)	1.280(4)
Zn(1)-N(1)	2.113(4)	N(3)-N(4)	1.345(6)			N(1)-C(1)	1.338(4)
Zn(1)-O <sub>w</sub> (1)	2.157(4)	N(4)-C(1)	1.330(6)			N(1)-N(2)	1.354(4)
Zn(1)-N(2)	2.160(4)	N(5)-C(1)	1.346(7)			C(1)-N(5)	1.338(4)

Tableau 22 : Distances interatomiques (Å) dans  $\text{Zn}_3\text{F}_5(\text{H}_2\text{O})_2(\text{amtetraz})$  (**10**) et  $[\text{NH}_4]^+(\text{Zn}_4\text{F}_5(\text{amtetraz})_4) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (**11**).

$\text{Zn}_3\text{F}_5(\text{H}_2\text{O})_2(\text{amtetraz})$ ( <b>10</b> )				$[\text{NH}_4]^+(\text{Zn}_4\text{F}_5(\text{amtetraz})_4) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ( <b>11</b> )			
Zn(1)-F(3) x2	1.990(1)	N(1)-N(1) N(1)-N(2) N(2)-C(1) C(1)-N(3) C(1)-N(2)	1.30(1) 1.377(8) 1.348(8) 1.34(2) 1.348(8)	Zn(1)-F(3) x2	2.015(4)	N(1)-C(1)	1.338(9)
Zn(1)-F(1) x2	2.103(5)			Zn(1)-N(8) x2	2.163(7)	N(1)-N(2)	1.354(8)
Zn(1)-N(1) x2	2.149(5)			Zn(1)-N(3) x2	2.158(6)	N(2)-N(3)	1.298(9)
Zn(2)-O <sub>w</sub> (1)	2.000(5)			Zn(2)-F(2)	1.957(4)	N(3)-N(4)	1.335(9)
Zn(2)-F(2) x2	2.029(1)			Zn(2)-N(6)	2.008(6)	N(4)-C(1)	1.310(9)
Zn(2)-N(2)	2.060(6)			Zn(2)-N(1)	2.021(5)	C(1)-N(5)	1.37(1)
Zn(2)-F(1)	2.120(5)			Zn(2)-F(2)	2.081(4)	N(6)-C(2)	1.35(1)
Zn(2)-F(2)	2.162(5)			Zn(2)-F(1)	2.126(1)	N(6)-N(7)	1.36(1)
				Zn(3)-F(3) x2	2.047(4)	N(7)-N(8)	1.31(1)
				Zn(3)-N(4) x2	2.132(6)	N(8)-N(9)	1.329(9)
				Zn(3)-N(9) x2	2.169(7)	N(9)-C(2)	1.30(1)
						C(2)-N(10)	1.36(1)

## 5.1 - $\text{ZnF}_2(\text{H}_2\text{O})(\text{Hamtetraz})$ (**8**)

La structure de  $\text{ZnF}_2(\text{H}_2\text{O})(\text{Hamtetraz})$ , hybride de Classe II, est constituée de chaînes  $\infty[\text{ZnF}_3\text{NO}]$  orientées selon l'axe  $b$  (Figure 34). La connexion entre les octaèdres est assurée par les atomes de fluor F(2) et par une molécule de *Hamtetraz* en mode de coordination  $\mu_{1,2}$ , induisant de ce fait un basculement des octaèdres par rapport à  $b$ . L'environnement du zinc est légèrement distordu, avec deux distances Zn-F(2) d'environ 2.0 Å et des distances plus longues : Zn-F(1)  $\approx$  2.1 Å, Zn-O<sub>w</sub>(1)  $\approx$  2.2 Å, Zn-N(1) et Zn-N(2) de 2.1 Å et 2.2 Å respectivement (Tableau 21). La stabilité du réseau est assurée par des liaisons hydrogène entre F(1) et O<sub>w</sub>(1).

Figure 34 : Chaîne  $\infty[\text{ZnF}_3\text{NO}]$  (gauche) et projection selon  $[010]$  de la structure de  $\text{ZnF}_2(\text{H}_2\text{O})(\text{Hamtetraz})$  (**8**) (droite).



## 5.2 - $\text{ZnF}_2(\text{Hamtetraz})_2$ (9)

Cette seconde phase,  $\text{ZnF}_2(\text{Hamtetraz})_2$ , hybride de Classe II également, est monodimensionnelle et cristallise dans le groupe d'espace  $P2_1/n$ . Son apparition est très minoritaire vis-à-vis de celle de  $\text{ZnF}_2(\text{H}_2\text{O})(\text{Hamtetraz})_2$  (8) et seuls quelques cristaux ont été identifiés.

La structure est bâtie à partir de chaînes  $\infty[\text{ZnF}_3\text{N}_2]$  se propageant selon  $a$ . Les octaèdres  $\text{ZnF}_4\text{N}_2$  sont liés par arêtes opposées fluorées F(1) (Figure 35 gauche). La cohésion du réseau est établie par des liaisons hydrogène entre les atomes de fluor F(1) et les atomes d'hydrogène du groupement amino et du cycle tétrazole (Figure 35 droite). Il faut noter que le mode de liaison  $\mu_1$  est adopté par l'aminotétrazole.

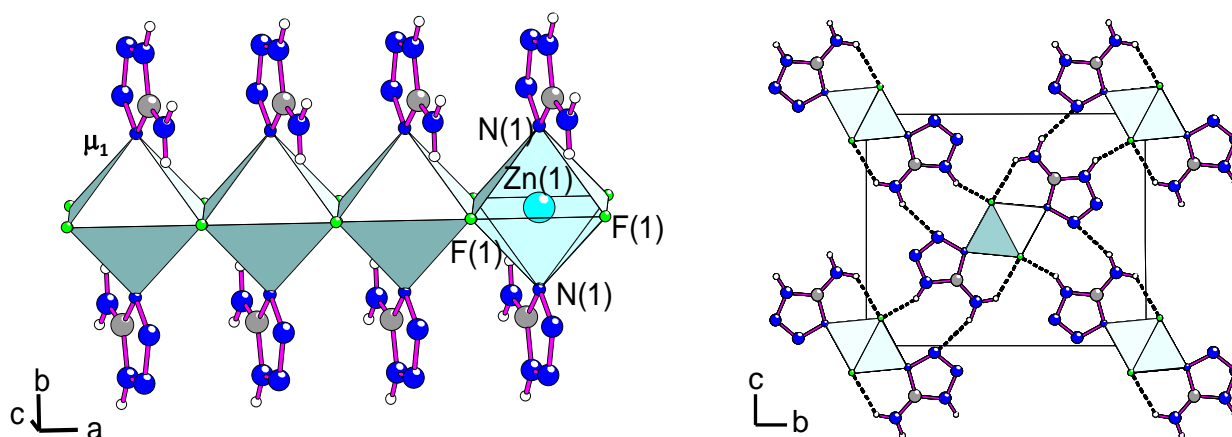


Figure 35 : Chaîne  $\infty[\text{ZnF}_3\text{N}_2]$  (gauche) et projection  $[100]$  de la structure de  $\text{ZnF}_2(\text{Hamtetraz})_2$  (9) (droite).

## 5.3 - $\text{Zn}_3\text{F}_5(\text{H}_2\text{O})_2(\text{amtetraz})$ (10)

### 5.3.1 - Description structurale de 10

$\text{Zn}_3\text{F}_5(\text{H}_2\text{O})_2(\text{amtetraz})$  cristallise dans le groupe d'espace orthorhombique  $Fmmm$ . Son architecture résulte de l'empilement selon  $c$  de feuillets très compacts ; leur cohésion est assurée par des liaisons hydrogène inter-feuillets (Figure 36). Ce feuillet peut se décrire à l'aide de sous-unités inorganiques reliées par des molécules d'aminotétrazole déprotonées, *amtetraz*.

Les sous-unités inorganiques s'organisent en deux types de chaînes  $[100]$ , chacune d'entre elles incorporant un atome de zinc cristallographiquement indépendant :  $\infty[\text{ZnF}_3\text{N}_2]$  et  $\infty[\text{ZnF}_3\text{NO}]$  (Figure 37). La chaîne  $\infty[\text{ZnF}_3\text{N}_2]$  résulte de la condensation d'octaèdres  $\text{Zn}(1)\text{F}_4\text{N}_2$  par les atomes de fluor pontants F(3). Les deux molécules organiques sont positionnées en configuration *cis* par rapport aux atomes de fluor équatoriaux F(1). Dans la deuxième chaîne en zigzag  $\infty[\text{ZnF}_2\text{NO}]$ , les octaèdres  $\text{Zn}(2)\text{F}_4\text{NO}$  partagent deux arêtes fluorées F(2) avec deux octaèdres voisins. L'assemblage des deux chaînes est assuré par les atomes de fluor F(1) et par le noyau tétrazole dans le mode de coordination  $\mu_{1,2,3,4}$  (Figure 36). Le réseau 2D ne présente pas de porosité accessible.

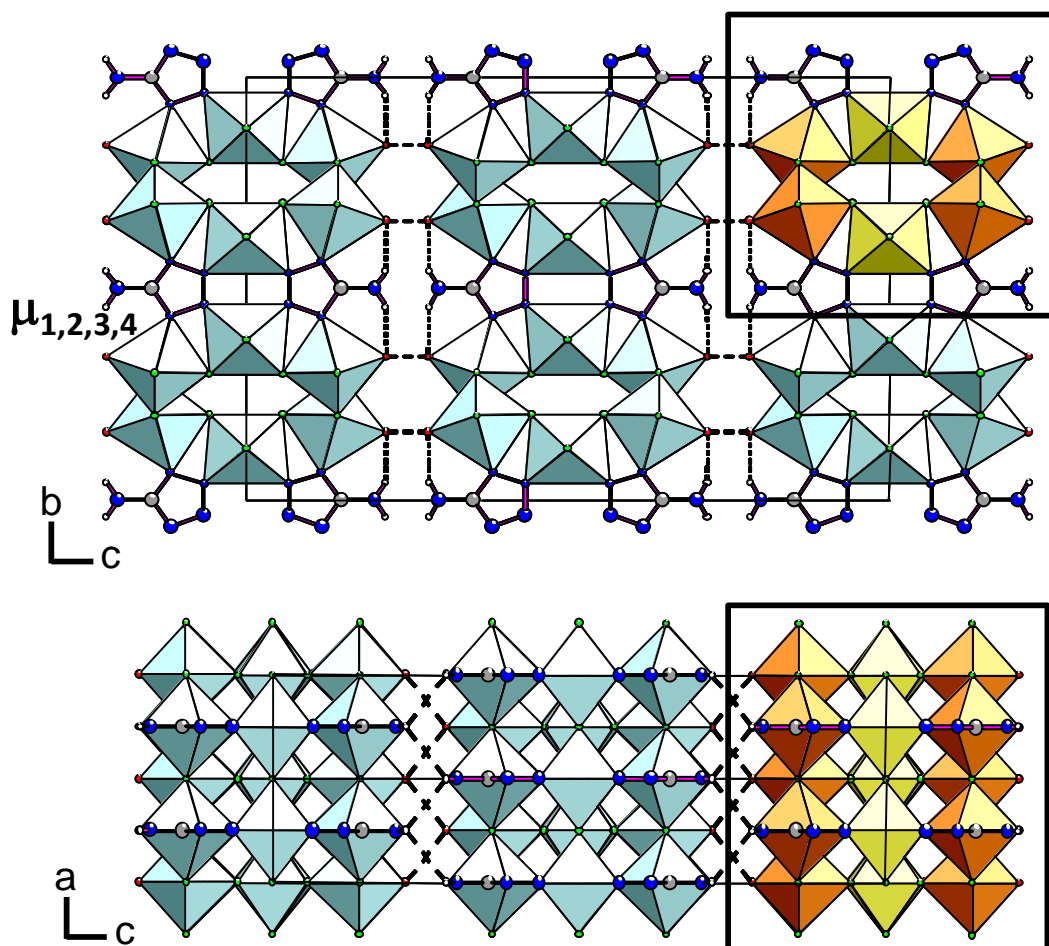


Figure 36 : Projections selon *a* (haut) et selon *b* de la structure de  $\text{Zn}_3\text{F}_5(\text{H}_2\text{O})_2(\text{amtetraz})$  (**10**).

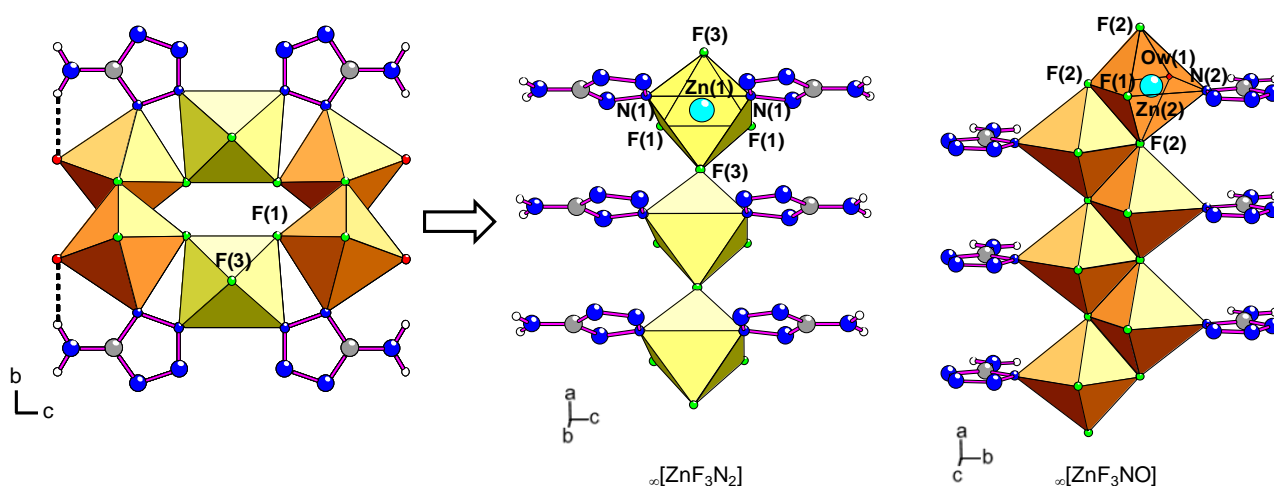


Figure 37 : Représentations selon  $[100]$  de la sous-unité inorganique (gauche), des chaînes  $[100]$   $\infty[\text{ZnF}_3\text{N}_2]$  (milieu) et  $\infty[\text{ZnF}_3\text{NO}]$  (droite) de  $\text{Zn}_3\text{F}_5(\text{H}_2\text{O})_2(\text{amtetraz})$  (**10**).

### 5.3.2 - Comportement thermique de **10**

Le comportement thermique de  $\text{Zn}_3\text{F}_5(\text{H}_2\text{O})_2(\text{amtetraz})$  (**10**) a été évalué par analyse thermogravimétrique et thermodiffraction de rayons X sous air. La première perte observée sur la courbe ATG (Figure 38) à partir de  $180^\circ\text{C}$  est attribuée au départ des molécules d'eau (%théo./exp. : 8.8/8.9). Ensuite, la structure s'effondre vers  $280^\circ\text{C}$  avec formation de ZnO et  $\text{ZnF}_2$



(%théo./exp. : 21.2/22). Enfin, la dernière perte peut être reliée à l'hydrolyse de  $\text{ZnF}_2$  en  $\text{ZnO}$  (%théo./exp. : 10.7/10.1). La thermodiffraction des rayons X (Figure 39) est en accord avec l'analyse thermogravimétrique. La structure de  $\text{Zn}_3\text{F}_5(\text{H}_2\text{O})_2(\text{amtetraz})$  est stable jusqu'à 200°C. De 200 à 280°C, la perte des deux molécules d'eau entraîne une amorphisation. La formation de  $\text{ZnF}_2$  est alors observée suivie de son hydrolyse à partir de 380°C en  $\text{ZnO}$ .

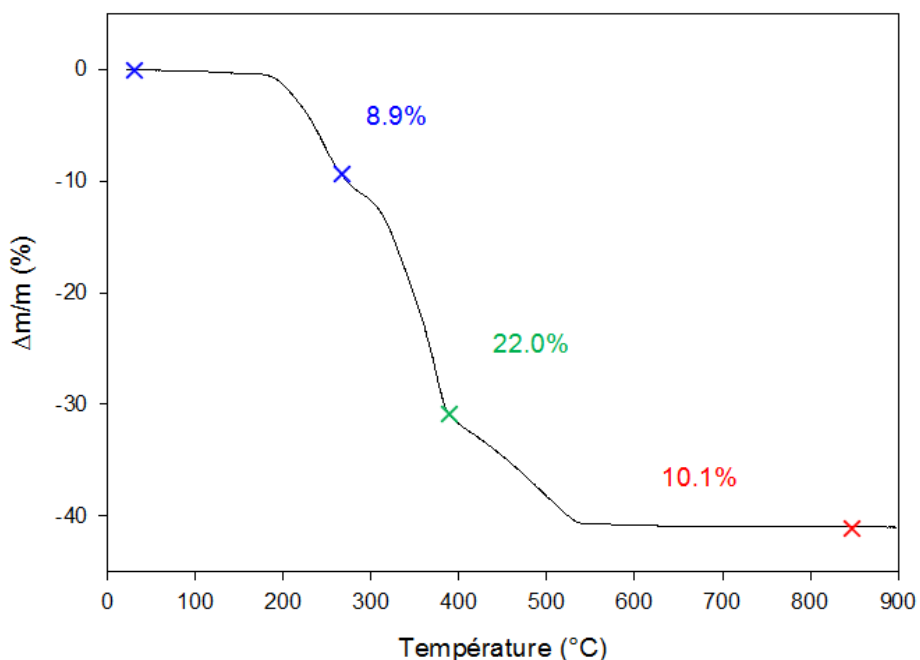


Figure 38 : Analyse thermogravimétrique de  $\text{Zn}_3\text{F}_5(\text{H}_2\text{O})_2(\text{amtetraz})$  (**10**) sous air.

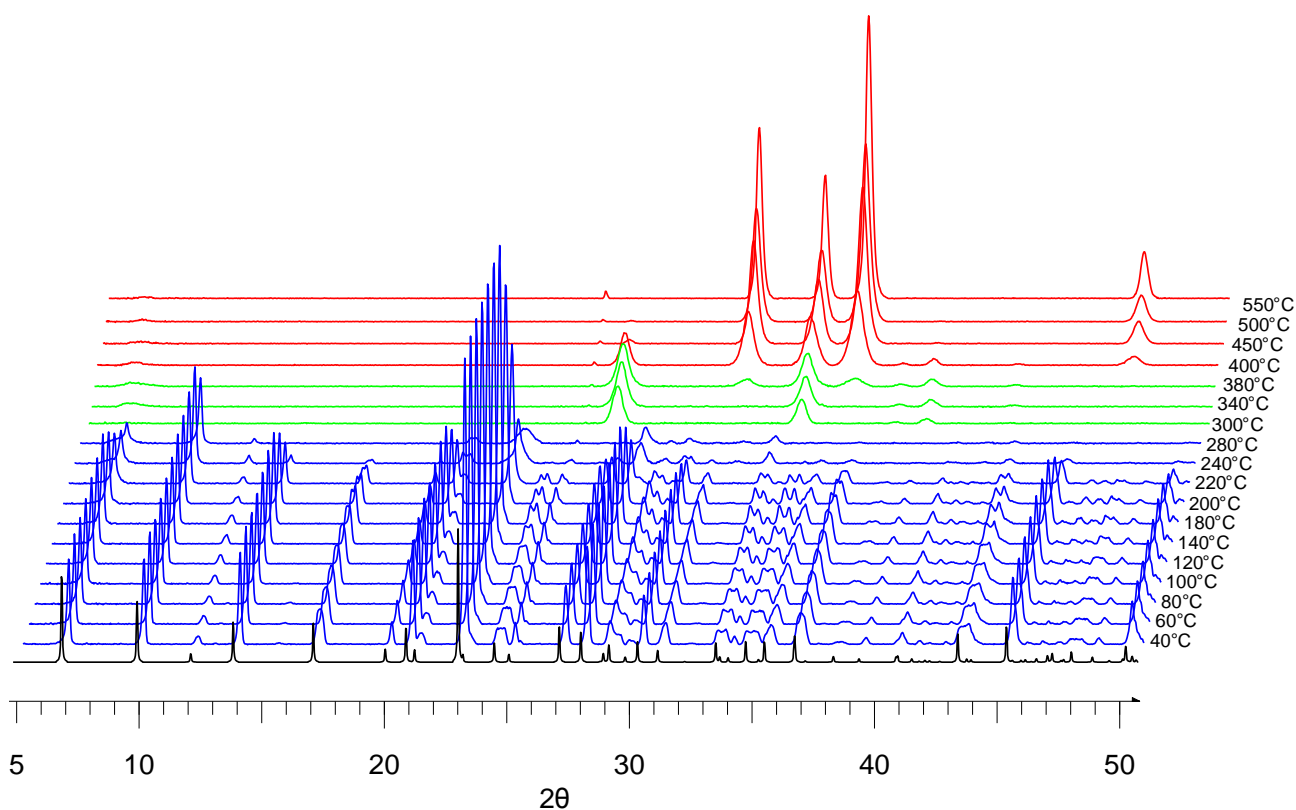


Figure 39 : Thermodiffractogrammes de rayons X de  $\text{Zn}_3\text{F}_5(\text{H}_2\text{O})_2(\text{amtetraz})$  (**10**) sous air.

## 5.4 - $[\text{NH}_4] \cdot (\text{Zn}_4\text{F}_5(\text{amtetraz})_4) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (11)

Le fluorure hybride  $[\text{NH}_4] \cdot (\text{Zn}_4\text{F}_5(\text{amtetraz})_4) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  apparaît sous la forme de fines aiguilles incolores. Le réseau tridimensionnel comporte des tunnels à section carrée dans lesquels les cations  $\text{NH}_4^+$  et les molécules d'eau sont localisés (Figure 40 gauche).

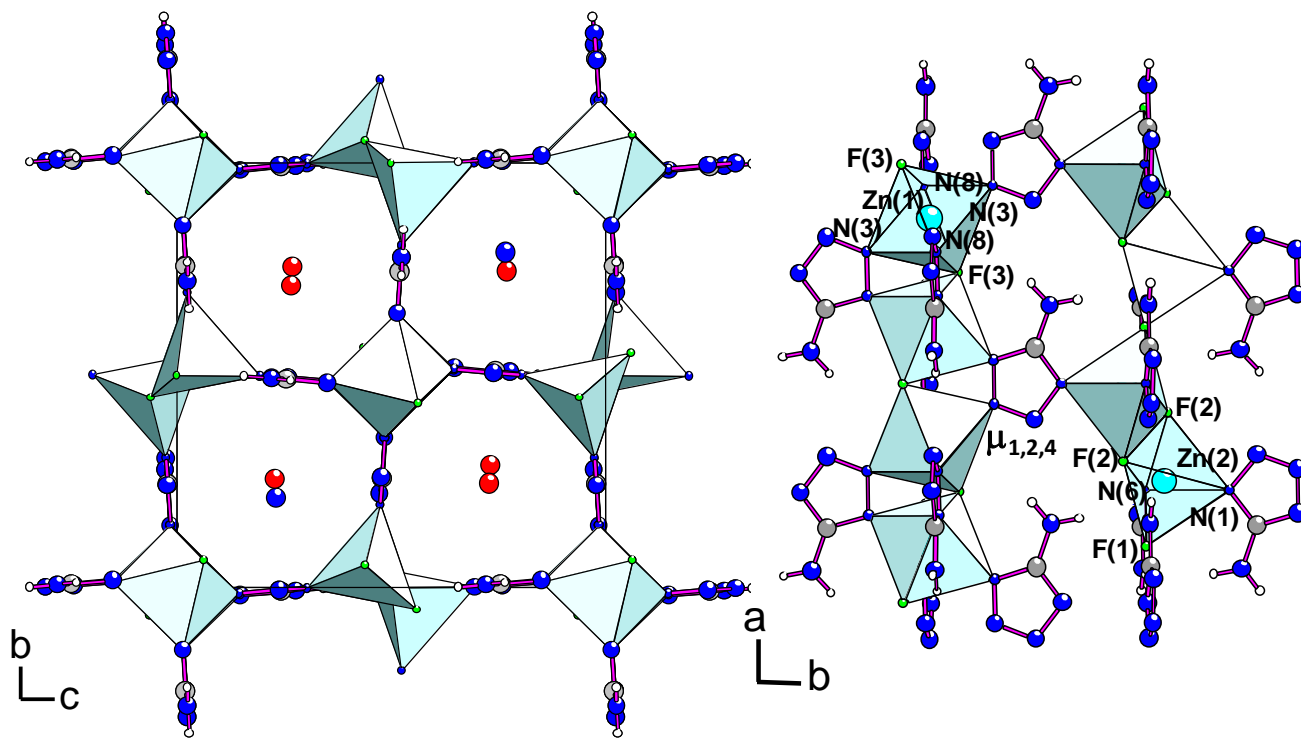


Figure 40 : Projections  $[100]$  de  $[\text{NH}_4] \cdot (\text{Zn}_4\text{F}_5(\text{amtetraz})_4) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (11) (gauche) et  $[001]$  d'un feuillet de polyèdres du plan  $(ab)$  (droite).

La structure est constituée de deux types de chaînes  $[100]$  connectées par des anions  $[\text{amtetraz}]^-$  dans le mode de liaison  $\mu_{1,2,4}$  (Figure 40 droite). La première chaîne résulte de l'alternance de deux atomes de zinc cristallographiquement indépendants, Zn(1) et Zn(3), en coordination octaédrique. Cette chaîne  $\infty[\text{ZnFN}_4]$  est issue de la condensation de polyèdres  $\text{ZnF}_2\text{N}_4$  par sommets fluorés opposés. La deuxième chaîne *trans*  $\infty[\text{Zn}_2\text{F}_3\text{N}_4]$  est bâtie à partir de dimères  $\text{Zn}_2\text{F}_4\text{N}_4$  issus de la connexion de deux polyèdres  $\text{Zn(2)N}_2\text{F}_3$ , en géométrie bipyramidale trigonale, par une arête via deux atomes de fluor  $\mu_2\text{-F(2)}$ . La liaison entre les dimères est assurée par les sommets F(1).

### 5.4.1 - Comportement thermique de 11

L'analyse thermogravimétrique, entre 25 et 900°C sous air, montre que le comportement thermique de  $[\text{NH}_4] \cdot (\text{Zn}_4\text{F}_5(\text{amtetraz})_4) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (11) est très similaire à celui de  $[\text{Hdma}] \cdot (\text{Zn}_4\text{F}_5(\text{amtetraz})_4)$  (5) décrit précédemment. Une première perte est suivie par l'existence d'un palier de stabilité compris entre 220 et 340°C (%théo./exp. : 12.0/12.7). Cette perte est compatible avec le départ de trois molécules d'eau et du fluorure d'ammonium  $\text{NH}_4\text{F}$ . Une deuxième perte de masse de 31.8% (théo.: 32.9%) entre 340 et 360°C est concomitante avec

l'effondrement de la structure et la formation de  $\text{Zn}(\text{CN})_2$ . Enfin, une dernière perte entre 360 et 550°C peut être attribuée à l'hydrolyse de  $\text{Zn}(\text{CN})_2$  en  $\text{ZnO}$  (%théo./exp. : 12.4/12.5).

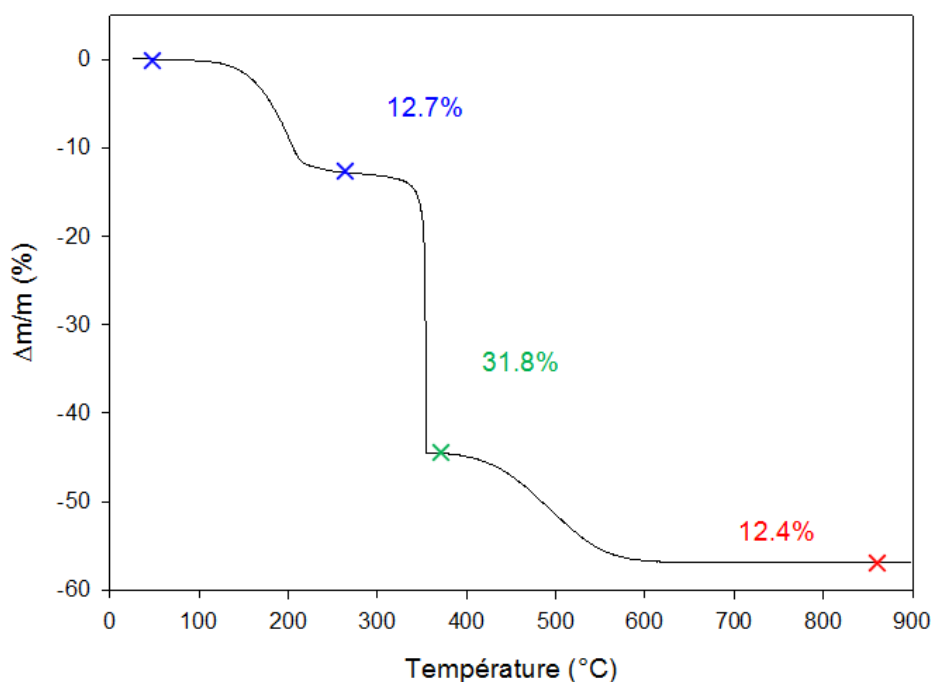


Figure 41 : Analyse thermogravimétrique de  $[\text{NH}_4] \cdot (\text{Zn}_4\text{F}_5(\text{amtetraz})_4) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (11) sous air.

La thermodiffraction des rayons X de  $[\text{NH}_4] \cdot (\text{Zn}_4\text{F}_5(\text{amtetraz})_4) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  entre 25-550°C sous air, en accord avec l'analyse thermique, suggère l'apparition d'une phase intermédiaire. Le fluorure hybride est stable jusqu'à 140°C puis évolue vers une phase bien cristallisée qui est stable jusqu'à 280°C. Cet intermédiaire, supposé être  $\text{ZnF}(\text{amtetraz})$ , s'hydrolyse en  $\text{ZnO}$  au dessus de 320°C.

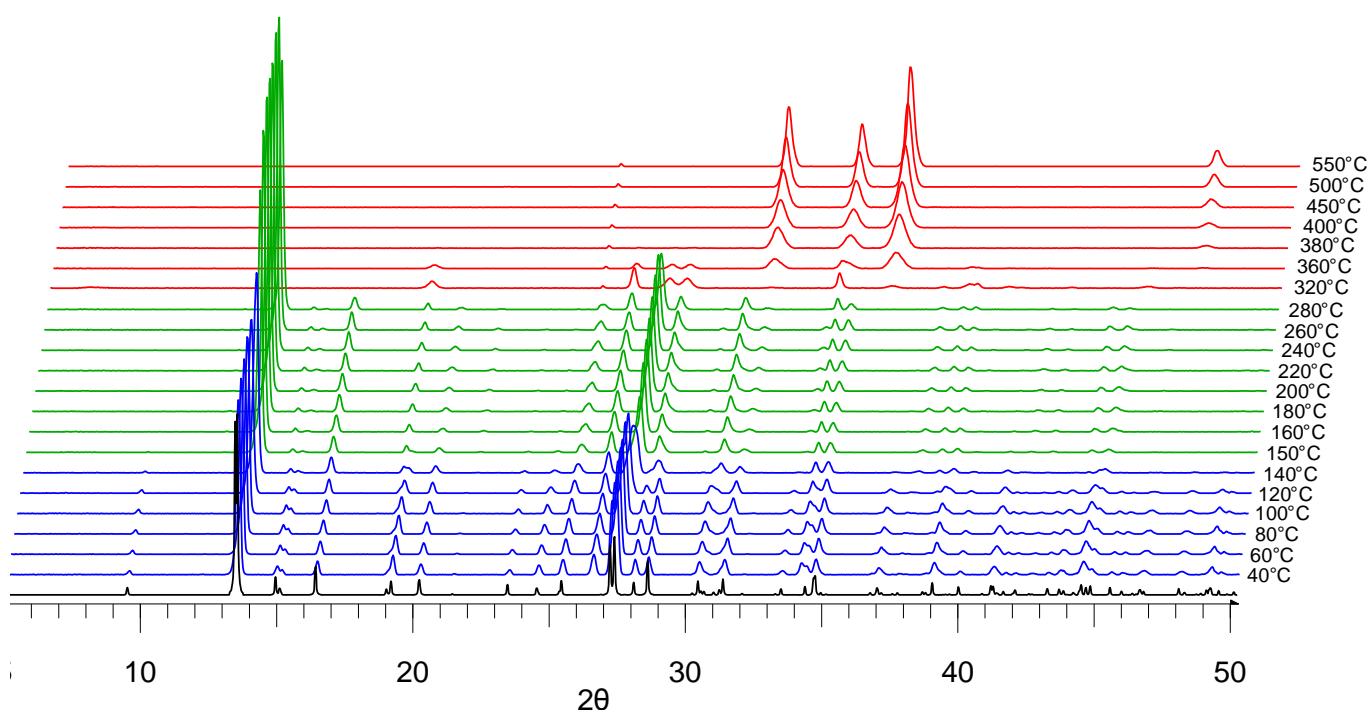


Figure 42 : Thermodiffractogrammes de rayons X de  $[\text{NH}_4] \cdot (\text{Zn}_4\text{F}_5(\text{amtetraz})_4)$  (11) sous air.

A l'image de  $[\text{Hdma}] \cdot (\text{Zn}_4\text{F}_5(\text{amtetraz})_4)$  (**5**), l'évolution de la signature vibrationnelle de  $[\text{NH}_4] \cdot (\text{Zn}_4\text{F}_5(\text{amtetraz})_4) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  a été réalisée en température, afin de mettre en évidence le départ de  $\text{NH}_4\text{F}$ . L'ion  $\text{NH}_4^+$  a deux domaines caractéristiques d'énergie de vibration, 3200-2810  $\text{cm}^{-1}$  et vers 1400  $\text{cm}^{-1}$  correspondant respectivement, aux vibrations d'élongation N-H (stretches) et de déformation N-H.<sup>18,19</sup> Ces bandes disparaissent au dessus de 160°C confirmant ainsi le départ des ions  $\text{NH}_4^+$ .

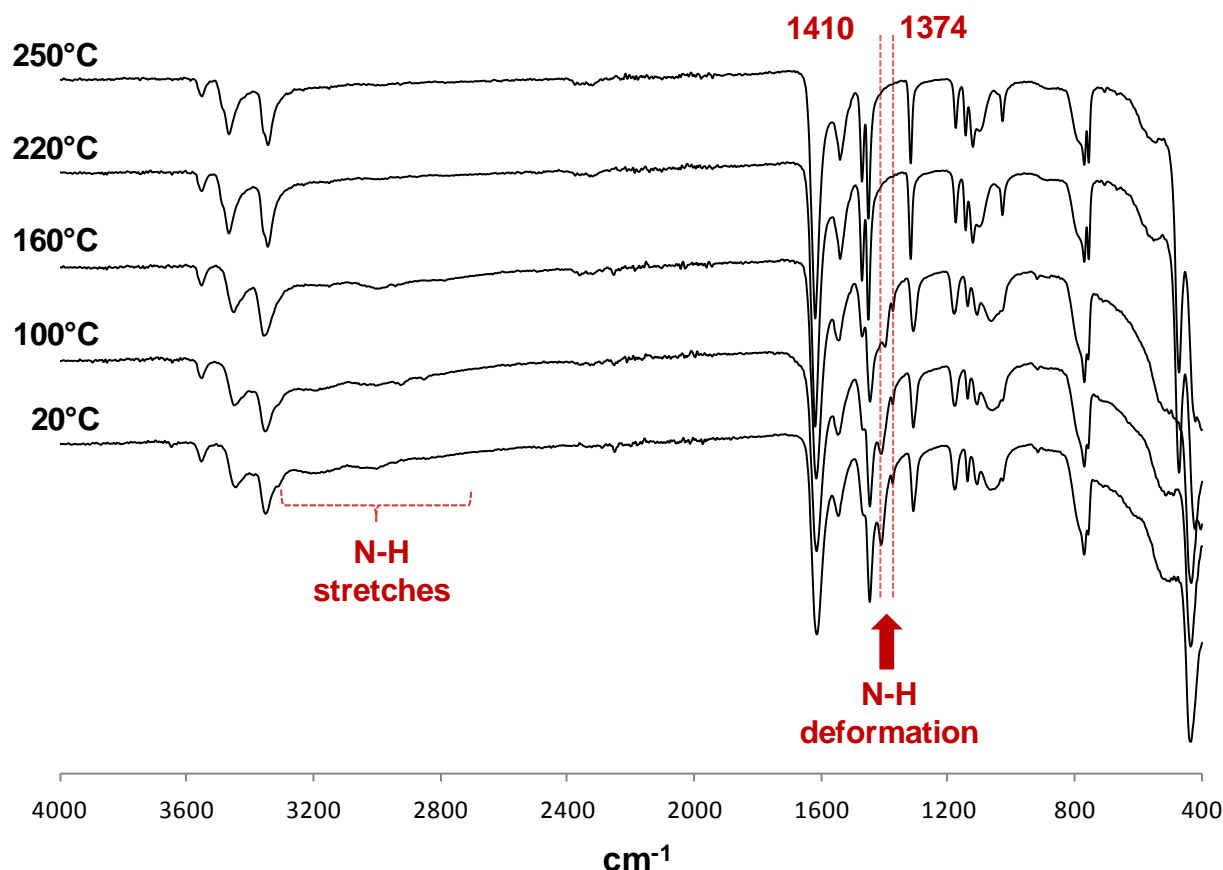


Figure 43 : Etude par spectroscopie IR en température de  $[\text{NH}_4] \cdot (\text{Zn}_4\text{F}_5(\text{amtetraz})_4) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (**11**) sous air.

#### 5.4.2 - Comparaison des phases intermédiaires isoformulaires $\text{ZnF}(\text{amtetraz})$

La structure de  $[\text{NH}_4] \cdot (\text{Zn}_4\text{F}_5(\text{amtetraz})_4) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (**11**) présente de fortes similarités avec celle de  $[\text{Hdma}] \cdot (\text{Zn}_4\text{F}_5(\text{amtetraz})_4)$  (**5**), précédemment décrite dans la section 3.5 de ce chapitre. Les deux architectures tridimensionnelles comportent une même charpente anionique stabilisée par la présence de cations issus de la décomposition du solvant et de l'aminotétrazole. La différence entre les deux architectures réside essentiellement dans l'orientation des polyèdres. Dans  $[\text{Hdma}] \cdot (\text{Zn}_4\text{F}_5(\text{amtetraz})_4)$  (**5**) (Figure 44 gauche), les plans moyens des chaînes qui passent par les arêtes communes des dimères sont tous parallèles à (010) ou (001). Dans  $[\text{NH}_4] \cdot (\text{Zn}_4\text{F}_5(\text{amtetraz})_4) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (**11**) (Figure 44 droite), à l'inverse, il existe une alternance de ces plans, parallèles à (011) ou (01-1). Par ailleurs, les deux composés présentent un comportement thermique identique, avec une perte de masse initiale suivi d'un plateau de stabilité vers 300°C.

<sup>18</sup>S. Petit, D. Righi and J. Madejová, *Appl. Clay Sci.*, 2006, **34**, 22–30.

<sup>19</sup>B. Stuart, in *Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications*, John Wiley & Sons, Ltd, 2004, pp. 95–111.

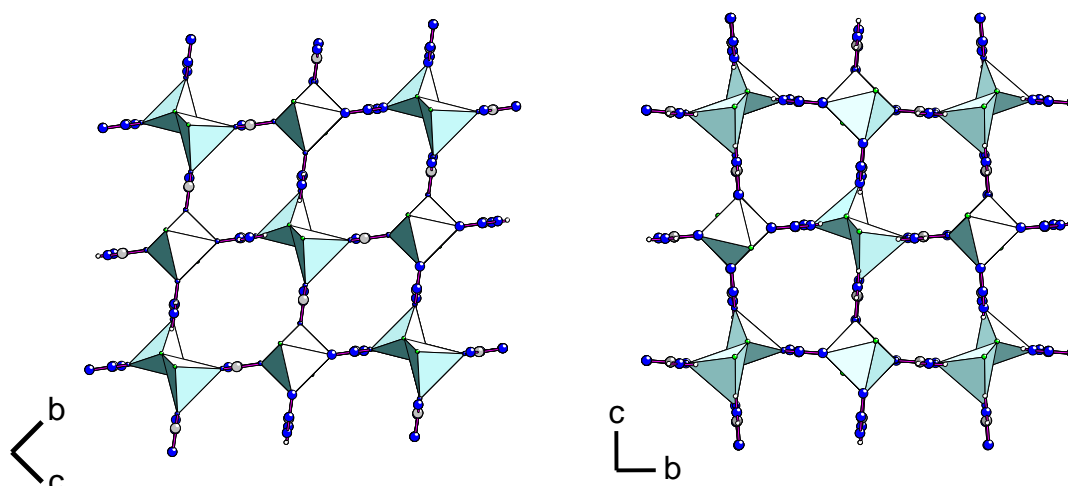


Figure 44 : Projection [100] de  $[Hdma] \cdot (Zn_4F_5(amtetraz)_4)$  (**5**) (gauche) et de  $[NH_4] \cdot (Zn_4F_5(amtetraz)_4) \cdot 3H_2O$  (**11**) (droite).

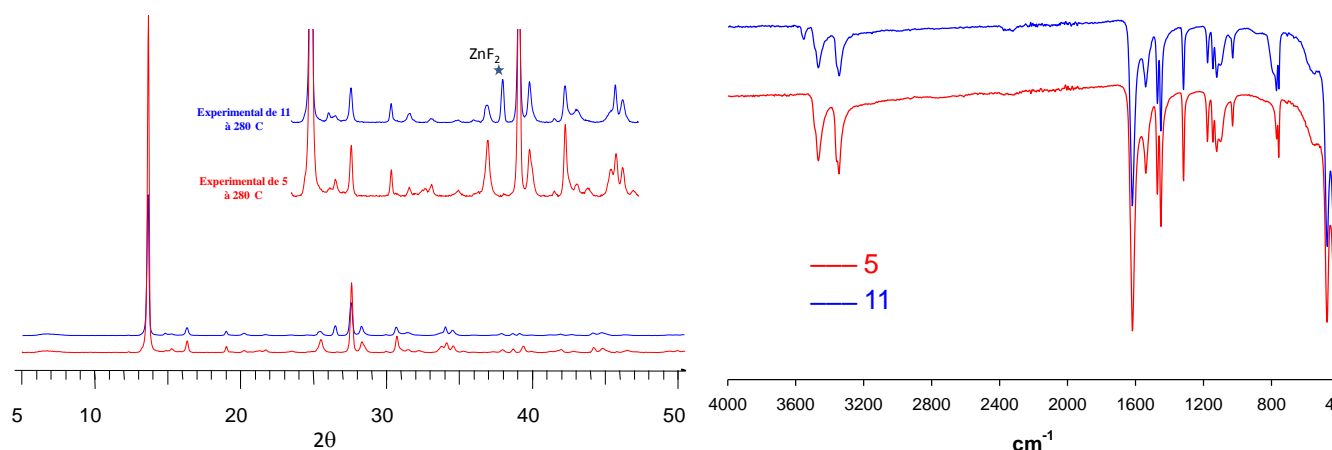


Figure 45 : Diffractogrammes (gauche) et spectres IR (droite) des phases intermédiaires issus de la décomposition de  $[Hdma] \cdot (Zn_4F_5(amtetraz)_4)$  (**5**) et  $[NH_4] \cdot (Zn_4F_5(amtetraz)_4) \cdot 3H_2O$  (**11**).

Pour toutes ces raisons, il est supposé qu'après la perte du fluorure de diméthylammonium dans  $[Hdma] \cdot (Zn_4F_5(amtetraz)_4)$  (**5**) et de  $NH_4F$  dans  $[NH_4] \cdot (Zn_4F_5(amtetraz)_4) \cdot 3H_2O$  (**11**), les deux phases intermédiaires de formulation  $Zn_4F_4(amtetraz)_4$  sont probablement identiques et de formulation simplifiée  $ZnF(amtetraz)$ . Bien que la structure n'ait pu être déterminée par une approche *ab initio*, la forte analogie des diffractogrammes et des spectres infrarouge va dans ce sens (Figure 45). Afin de confirmer cette hypothèse, des études RMN  $^{19}F$  seront menées ultérieurement. Il est à noter que cette phase  $ZnF(amtetraz)$  n'est pas isotype de  $ZnF(amtaz)$ ,  $ZnF(taz)$ ,  $ZnF(dmtz)$  (*R-3c*) ou  $ZnF(dmtz)$  (*I-42d*) (voir Tableau 5 Chapitre I). D'autre part, sa porosité potentielle est estimée à 25% environ par le logiciel PLATON, en éliminant les cations de leurs cavités.

## 6 - Effet du solvant méthanol sur la cristallisation de fluorures hybrides

### - Synthèse et étude structurale de $(Zn_4F_4(amtetraz)_4) \cdot H_2O$ (**12**)

Le solvant dans lequel se déroule la réaction de synthèse est un facteur déterminant dans la

cristallisation des fluorures hybrides. Des espèces issues de sa décomposition peuvent, dans certains cas, entrer dans la sphère de coordination du cation métallique ou jouer le rôle de "template". C'est le cas, par exemple, du cation diméthylammonium issu de la décomposition du DMF. Afin de mettre en évidence cette influence du solvant, un même mélange réactionnel  $\text{ZnF}_2\text{-HF}_{\text{aq}}\text{-Hamtetraz}$  de rapports molaires 10/80/10 a été exploré dans différents milieux. Trois fluorures hybrides ont été identifiés en milieu DMF, acétonitrile ou méthanol :  $[\text{Hdma}] \cdot (\text{Zn}_4\text{F}_5(\text{amtetraz})_4)$  (**5**),  $[\text{NH}_4] \cdot (\text{Zn}_4\text{F}_5(\text{amtetraz})_4) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (**11**) et une nouvelle phase,  $(\text{Zn}_4\text{F}_4(\text{amtetraz})_4) \cdot \text{H}_2\text{O}$  (**12**), respectivement. Cette dernière, au contraire de  $[\text{Hdma}] \cdot (\text{Zn}_4\text{F}_5(\text{amtetraz})_4)$  (**5**) et  $[\text{NH}_4] \cdot (\text{Zn}_4\text{F}_5(\text{amtetraz})_4) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (**11**), comporte une charpente neutre avec des molécules d'eau désordonnées dans les cavités. Sa structure est décrite ci-après.  $(\text{Zn}_4\text{F}_4(\text{amtetraz})_4) \cdot \text{H}_2\text{O}$  (**12**) apparait sous la forme de fines aiguilles incolores. La maille est orthorhombique et le groupe d'espace est  $\text{Cmc}2_1$ , non-centrosymétrique. La structure 3D de  $(\text{Zn}_4\text{F}_4(\text{amtetraz})_4) \cdot \text{H}_2\text{O}$ , peut être décrite à partir de deux types de feuillets (001) connectés selon  $c$  par les ligands anioniques (*amtetraz*) (Figure 46). Chaque feuillet résulte de la connexion de chaînes de polyèdres, octaèdres ou pyramides à base carrée, par les anions (*amtetraz*)<sup>-</sup>.

Tableau 23 : Données cristallographiques de  $(\text{Zn}_4\text{F}_4(\text{amtetraz})_4) \cdot \text{H}_2\text{O}$  (**12**).

Formule brute	$\text{Zn}_4\text{F}_4\text{ON}_{20}\text{C}_4\text{H}_{10}$
Masse molaire ( $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$ )	691.81
Système, groupe d'espace	Orthorhombique, $\text{Cmc}2_1$
$a$ (Å), $b$ (Å), $c$ (Å)	12.2953(8), 12.9607(7), 25.789(2)
Volume ( $\text{\AA}^3$ ), $Z$	4109.6(4), 8
$\rho_{\text{calc.}}$ ( $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ )	2.230
$\mu$ ( $\text{mm}^{-1}$ )	4.696
Température (K)	296
Taille du cristal ( $\text{mm}^3$ )	0.077x0.075x0.072
Longueur d'onde (Å)	$\text{MoK}_\alpha$ , 0.71073
$\theta$ (°)	1.58 – 27.49
Domaine des indices $hkl$	$-15 \leq h \leq 15$ , $-16 \leq k \leq 16$ , $-33 \leq l \leq 33$
Réflexions mesurées, uniques	4945, 3477
Paramètres affinés	316
$R_1$ , $wR_2$ , Facteur de qualité de l'affinement	0.0457, 0.0952, 1.028
$\Delta\rho_{\text{min}} / \Delta\rho_{\text{max}}$ ( $\text{e} \cdot \text{\AA}^{-3}$ )	-0.642/ 0.828

Tableau 24 : Distances interatomiques (Å) dans  $(\text{Zn}_4\text{F}_4(\text{amtetraz})_4) \cdot \text{H}_2\text{O}$  (**12**).

Zn(1)-F(2)	1.982(5)	Zn(4)-F(3)	2.024(4)	C(2)-N(10)	1.36(1)
Zn(1)-F(1)	1.990(5)	Zn(4)-N(4)	2.115(8)	N(11)-N(12)	1.345(8)
Zn(1)-N(6)	2.103(7)	Zn(4)-N(8)	2.157(7)	N(11)-C(3)	1.358(9)
Zn(1)-N(15)	2.154(7)	Zn(4)-N(18)	2.182(6)	C(3)-N(13)	1.34(2)
Zn(2)-N(1)	1.965(8)	Zn(4)-N(21)	2.232(7)	C(3)-N(11)	1.358(9)
Zn(2)-F(2)	1.979(5)	N(1)-C(1)	1.35(1)	N(14)-C(4)	1.337(9)
Zn(2)-F(1)	2.016(5)	N(1)-N(2)	1.38(1)	N(14)-N(15)	1.336(9)
Zn(2)-N(14)	2.080(7)	N(2)-N(3)	1.29(1)	C(4)-N(14)	1.337(9)
Zn(2)-N(11)	2.129(7)	N(3)-N(4)	1.36(1)	C(4)-N(16)	1.35(1)
Zn(3)-F(4)	2.032(5)	N(4)-C(1)	1.35(1)	N(17)-C(5)	1.349(9)
Zn(3)-F(3)	2.060(5)	C(1)-N(5)	1.35(1)	N(17)-N(18)	1.367(9)
Zn(3)-N(17)	2.085(7)	N(6)-C(2)	1.34(1)	C(5)-N(17)	1.349(9)
Zn(3)-N(20)	2.110(7)	N(6)-N(7)	1.35(1)	C(5)-N(19)	1.36(2)
Zn(3)-N(9)	2.136(7)	N(7)-N(8)	1.30(1)	N(20)-N(21)	1.340(9)
Zn(3)-N(3)	2.187(8)	N(8)-N(9)	1.35(1)	N(20)-C(6)	1.34(1)
Zn(4)-F(4)	2.015(5)	N(9)-C(2)	1.32(1)	C(6)-N(22)	1.40(2)

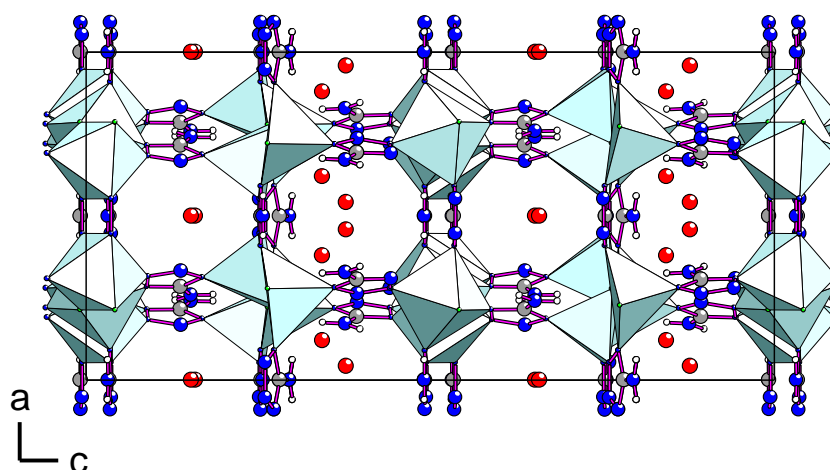


Figure 46 : Projection selon  $[010]$  de la structure de  $(\text{Zn}_4\text{F}_4(\text{amtetraz})_4) \cdot \text{H}_2\text{O}$  (**12**).

Le premier type de feuillet, aux cotes  $z = 0$  et  $\frac{1}{2}$ , est issu de l'association de chaînes de formulation  $\infty[\text{ZnFN}_4]$  où les atomes de zinc Zn(3) et Zn(4) adoptent une coordination octaédrique (Figure 47 gauche). La liaison entre les polyèdres  $\text{ZnF}_2\text{N}_4$  est établie par les atomes de fluor F(3) et F(4), alternativement en position *trans* ou en position *cis*, selon qu'il s'agit des octaèdres  $\text{Zn(3)F}_2\text{N}_4$  ou  $\text{Zn(4)F}_2\text{N}_4$ , respectivement. Chaque polyèdre de zinc est également connecté à ses deux octaèdres voisins par quatre anions aminotétrazole qui induisent un basculement des octaèdres par rapport à l'axe  $b$  (Figure 47 droite).

Le deuxième type de feuillet, aux cotes  $z = \frac{1}{4}$  et  $\frac{3}{4}$ , résulte de la connexion de chaînes  $\infty[\text{ZnFN}_3]$  par les anions aminotétrazole dans le mode de connexion  $\mu_{1,2,3,4}$  (Figure 48 gauche). Les chaînes  $[010]$  sont constituées de polyèdres  $\text{ZnF}_2\text{N}_3$  où les atomes Zn(1) et Zn(2) sont en coordination pyramidale à base carrée. Ces polyèdres sont connectés par les atomes de fluor F(1) ou F(2), alternativement en position *trans* pour  $\text{Zn(2)F}_2\text{N}_3$  ou en position *cis* pour  $\text{Zn(1)F}_2\text{N}_3$ . La liaison entre chaque polyèdre et ses deux voisins est complétée ici par deux anions aminotétrazole (Figure 48 droite).

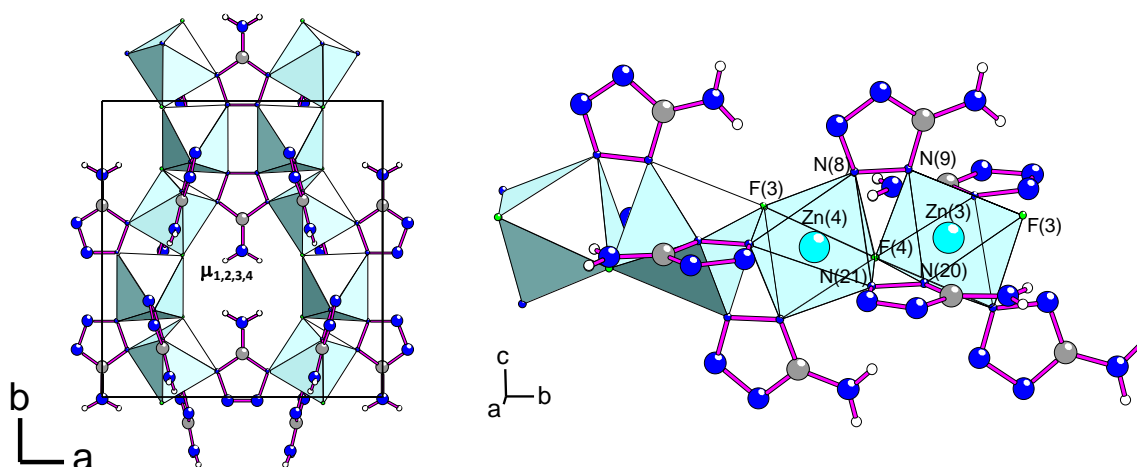


Figure 47 : Projection  $[001]$  du feuillet aux cotes  $z = 0$  ou  $\frac{1}{2}$  (gauche) et chaîne  $\infty[\text{ZnFN}_4]$  (droite) de  $(\text{Zn}_4\text{F}_4(\text{amtetraz})_4) \cdot \text{H}_2\text{O}$  (**12**).



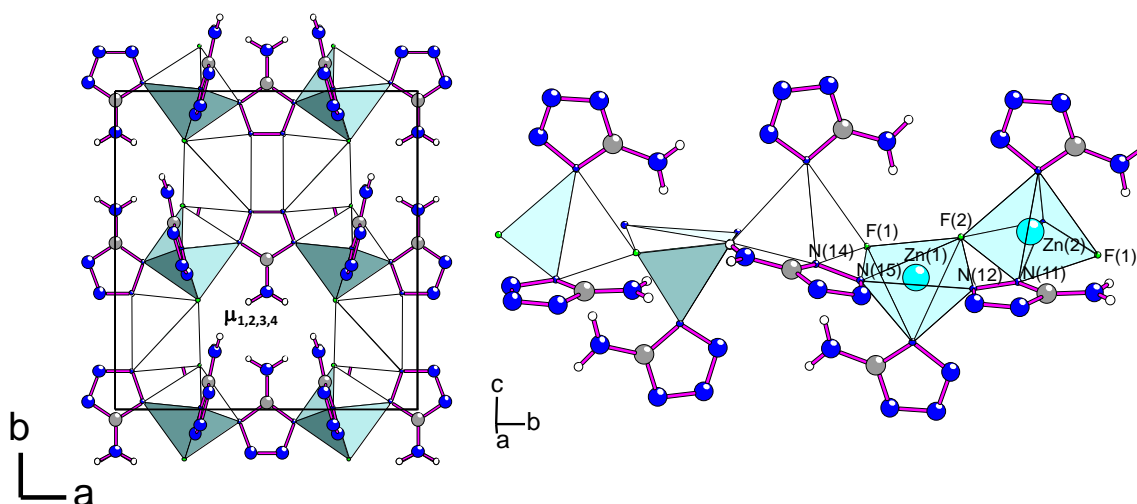


Figure 48 : Projection [001] du feuillet aux cotes  $z = \frac{1}{4}$  ou  $\frac{3}{4}$  (gauche) et chaîne  $_{\infty}[\text{ZnFN}_3]$  (droite) de  $(\text{Zn}_4\text{F}_4(\text{amtetraz})_4) \cdot \text{H}_2\text{O}$  (12).

La structure tridimensionnelle résulte de la connexion des deux feuillets précédents selon [001] par l'intermédiaire du ligand aminotétrazole dans le mode de connexion  $\mu_{1,2,4}$  (Figure 49). Des cavités accueillent des molécules d'eau désordonnées (Figure 46) et la porosité, estimée à l'aide du logiciel PLATON, est de 19%. La non-centrosymétrie est impliquée par l'arrangement parallèle des anions aminotétrazole dont les plans moyens sont parallèles au plan  $(bc)$  (Figure 47 droite).

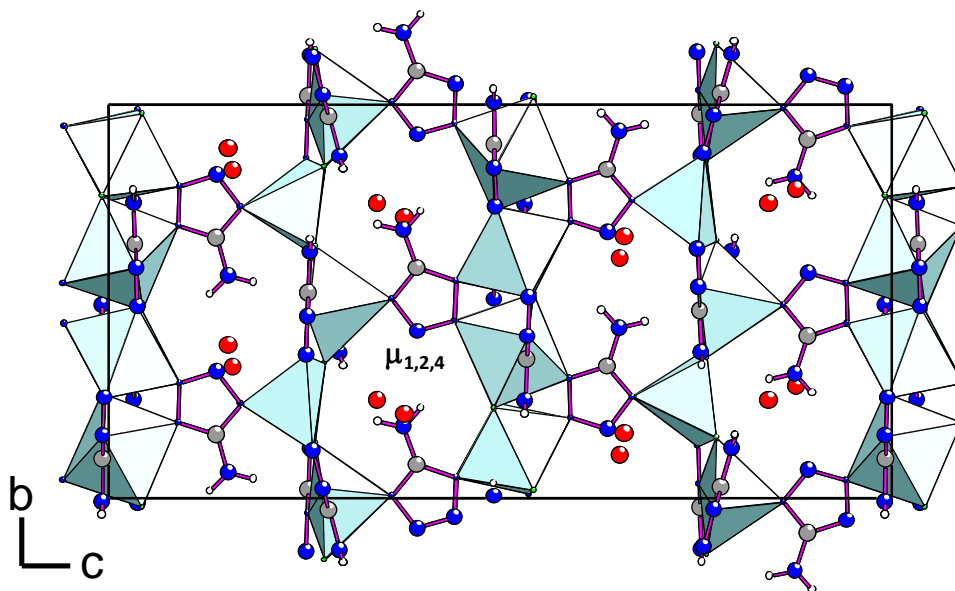


Figure 49 : Projection [100] de  $(\text{Zn}_4\text{F}_4(\text{amtetraz})_4) \cdot \text{H}_2\text{O}$  (12).





# CHAPITRE III

## Polymères de coordination à ligands polytétrazoliques : de la synthèse de ligands à l'élaboration d'architectures hybrides poreuses

Si les synthèses en présence du 5-aminotétrazole se sont avérées très fructueuses en élaboration de nouveaux fluorures hybrides tridimensionnels, la taille restreinte de cette amine limite cependant l'espacement entre les entités inorganiques et donc, l'accès à des porosités plus élevées. Ainsi, des espaceurs pontants plus étendus à noyaux tétrazoliques multiples ont été choisis afin de parvenir à moduler la dimension des cavités des MOFs préparés. Ces molécules n'étant commercialisées, leur synthèse a été entreprise. Ce chapitre la décrit dans un premier temps puis présente les nouvelles architectures obtenues lors de l'exploration de différents systèmes chimiques en leur présence.



# 1 - Synthèse de ligands poly-tétrazoliques

## 1.1 - Généralités : intérêt, voies de synthèse

Les tétrazoles, hétérocycles comportant quatre atomes d'azote, sont relativement stables thermiquement. Il convient toutefois de les employer avec précaution car ils peuvent présenter un caractère explosif.<sup>1</sup> Les tétrazoles sont considérés comme des équivalents cycliques d'acide carboxylique pouvant mimer la liaison peptidique dans une géométrie contrainte<sup>2</sup> et sont utilisés à ce titre dans le domaine pharmaceutique. Ainsi, des molécules possédant un noyau tétrazole en tant que pharmacophore jouent un rôle important dans le traitement de pathologies cardiovasculaires, tels que le Losartan (Figure 1 gauche), antagoniste des angiotensines II et utilisé dans le traitement contre l'hypertension<sup>3</sup>, ou le RG 12525 (Figure 1 droite), antagoniste du récepteur du leucotriène D<sub>4</sub>, développé par Aventis pour le traitement des diabètes.<sup>4</sup>

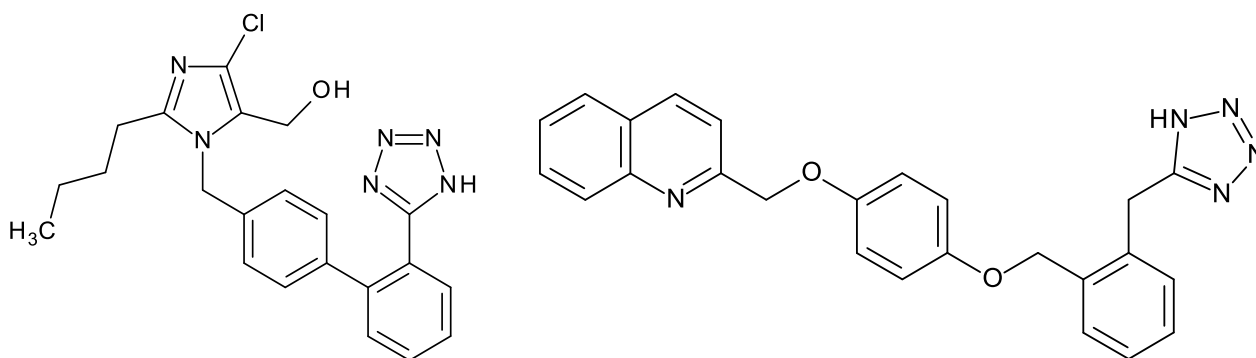


Figure 1 : Losartan (gauche) et RG 12525 (droite).

De par l'importance des tétrazoles dans différents domaines, leur synthèse a été largement développée.<sup>5</sup> La voie de préparation des tétrazoles la plus commune, connue sous le nom de *Finnegan Tetrazole Synthesis*, consiste à faire réagir un nitrile avec un azoture. Quand l'azoture est alkyl- ou aryl substitué, cette réaction réalisée sous chauffage conduit aux tétrazoles disubstitués suivant un processus de cycloaddition dipolaire-1,3 (Schéma 1). Ce type de cycloaddition est essentiellement décrit avec des nitriles activés par un groupement électro-attracteur, y compris dans des conditions de chimie-click (sans catalyseur ni solvant).<sup>6</sup> La cycloaddition est alors totalement régiosélective en faveur de l'isomère 1,5, à de très rares exceptions près.<sup>7</sup> Le champ d'application de cette réaction a été étendu à des nitriles non activés par différentes catalyses acides.<sup>5</sup>

<sup>1</sup>H. Gao and J. M. Shreeve, *Chem. Rev.*, 2011, **111**, 7377–436.

<sup>2</sup>R. J. Herr, *Bioorg. Med. Chem.*, 2002, **10**, 3379–3393.

<sup>3</sup>J. W. Ellingboe, M. Antane, T. T. Nguyen, M. D. Collini, S. Antane, R. Bender, D. Hartupée, V. White, J. McCallum, C. H. Park, A. Russo, M. B. Osler, A. Wojdan, J. Dinis, D. M. Ho and J. F. Bagli, *J. Med. Chem.*, 1994, **37**, 542-550.

<sup>4</sup>A. W. Bridge, R. H. Jones, H. Kabir, A. A. Kee, D. J. Lythgoe, M. Nakach, C. Pemberton and J. A. Wrightman, *Org. Process Res. Dev.*, 2001, **5**, 9–15.

<sup>5</sup>T. T. Curran, in *Name Reactions in Heterocyclic Chemistry II*, John Wiley & Sons, 2011, vol. 3, pp. 278–298.

<sup>6</sup>Z. P. Demko and K. B. Sharpless, *Angew. Chemie*, 2002, **41**, 2113–2116.

<sup>7</sup>Y. Yuan, T. Shen, K. Wang and N. Jiao, *Chem. - An Asian J.*, 2013, **8**, 2932–2935.

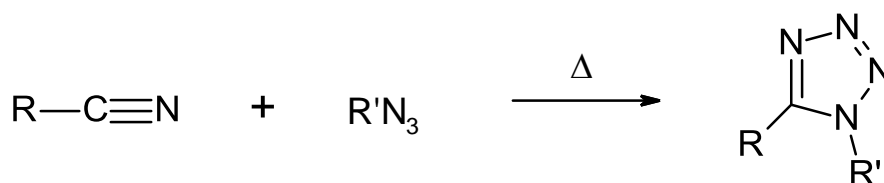


Schéma 1 : Synthèse de tétrazoles N-substitués

Appliquée à l'acide hydrazoïque, la réaction, décrite par von Braun dès 1932,<sup>8</sup> permet d'accéder aux 1-H tétrazoles non substitués sur l'atome d'azote (Schéma 2 (i)). Cependant, dans sa forme originale, cette réaction présente de sévères limitations et n'est pas adaptée à des montées en échelle.

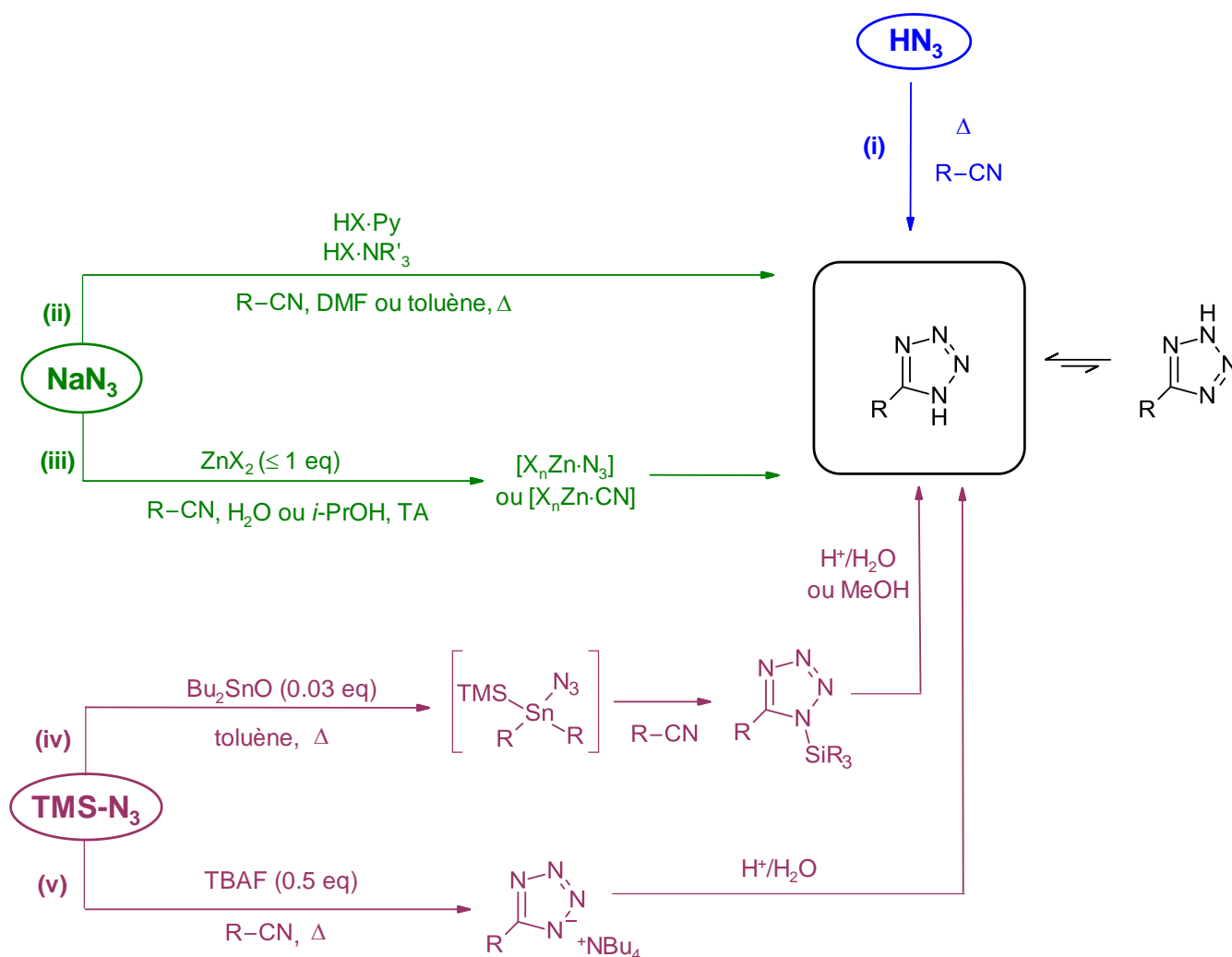


Schéma 2 : Voies de synthèse de 1-H tétrazoles.

De nombreux travaux, initiés par Finnegan en 1958,<sup>9</sup> ont visé à améliorer l'accès aux 1-H tétrazoles à partir d'une large gamme de nitriles, activés ou non, notamment par l'emploi de sels d'azotures inorganiques en présence d'un promoteur acide de Brönsted ou de Lewis. Des travaux

<sup>8</sup>J. von Braun and W. Keller, *Chem. Ber.*, 1932, **65**, 1677–1680.

<sup>9</sup>W. G. Finnegan, R. A. Henry and R. Lofquist, *J. Am. Chem. Soc.*, 1958, **80**, 3908–3911.

récents ont montré l'efficacité des chlorhydrates de pyridinium<sup>10</sup> et de triéthylammonium<sup>11</sup> en tant que promoteurs acides. Différents calculs et résultats expérimentaux appuient l'hypothèse d'une activation du nitrile par l'acide de Brönsted, avant la formation du noyau tétrazole selon un mécanisme non concerté de cycloaddition [3+2] formelle, mécanisme qui n'est cependant pas totalement élucidé (Schéma 2 (ii)).<sup>12</sup> Dans le but de promouvoir la réaction dans un solvant plus sûr, la synthèse de 1H-tétrazoles a été décrite en milieu liquide ionique sous activation microonde.<sup>13</sup>

D'autre part, Sharpless et Demko décrivent la synthèse de 1H-tétrazoles promue par des sels de zinc (Schéma 2 (iii)).<sup>14</sup> La modélisation suggère que l'azoture aussi bien que le nitrile peuvent s'insérer dans la sphère de coordination du zinc, formant ensuite le tétrazole.

Diverses méthodes applicables à des nitriles peu ou non activés ont été également décrites par l'emploi de l'azoture de triméthylsilyle (TMS-N<sub>3</sub>), en tant qu'équivalent de HN<sub>3</sub>. Un exemple d'activation stœchiométrique a été décrit en 1993, avec TMS-N<sub>3</sub> en présence de triméthylaluminium.<sup>15</sup> Une première méthode d'activation catalytique a été rapportée avec l'utilisation de l'oxyde de dibutyl étain (Bu<sub>2</sub>SnO) (Schéma 2 (iv)).<sup>16</sup> Dans ce cas, il y a initialement formation d'un azido-étain tétra-coordiné, le tétrazole protégé étant ensuite formé par l'addition du nitrile. Une étape de N-désilylation en milieu acide<sup>17</sup> et/ou méthanol<sup>16</sup> est enfin nécessaire pour l'obtention du 1H-tétrazole. Plus récemment, la formation à haut rendement de 1H-aryl-tétrazoles a été décrite à partir de TMS-N<sub>3</sub> en présence d'une quantité catalytique d'oxyde cuivreux (Cu<sub>2</sub>O) à 80°C.<sup>18</sup> Cette réaction est toutefois soumise à des contraintes stériques. Enfin, Amantini *et al.* ont souligné l'efficacité du fluorure de tétrabutylammonium (TBAF ; 0.5 équ.) en tant qu'agent activant la formation d'1-H 5-aryl et 5-alkyltétrazoles, via formation d'un tétrazolate d'ammonium quaternaire (Schéma 2 (v)).<sup>19</sup>

Il faut noter, à nouveau, que toutes ces synthèses de 1H-tétrazoles comportent un risque potentiel lié au caractère explosif du donneur d'azoture, quelle que soit sa nature.

## 1.2 - Objectifs

Les protocoles de synthèse pour les ligands polytétrazoliques décrits au Chapitre I sont rapportés dans la littérature, à l'exception de H<sub>2</sub>*adt*. Les méthodes pour l'élaboration de H<sub>2</sub>*bdt*, H<sub>2</sub>*dbdt* et H<sub>3</sub>*btt* ont été sélectionnées sur la base de divers paramètres : l'utilisation de réactifs peu onéreux ; un nombre limité d'étapes réactionnelles et de purification ; la possibilité de montée en échelle et un rendement élevé, étant donné que les ligands préparés seront ensuite engagés dans des synthèses solvothermales de réseaux hybrides, très consommatrices en réactifs de départ.

<sup>10</sup>Y. Zhou, C. Yao, R. Ni and G. Yang, *Synth. Commun.*, 2010, **40**, 2624–2632.

<sup>11</sup>K. Koguro, T. Oga, S. Mitsui and R. Orita, *Synthesis*, 1998, 910–914.

<sup>12</sup>F. Himo, Z. P. Demko, L. Noodleman and K. B. Sharpless, *J. Am. Chem. Soc.*, 2002, **124**, 12210–12216.

<sup>13</sup>B. Schmidt, D. Meid and D. Kieser, *Tetrahedron*, 2007, **63**, 492–496.

<sup>14</sup>F. Himo, Z. P. Demko, L. Noodleman and K. B. Sharpless, *J. Am. Chem. Soc.*, 2003, **125**, 9983–9987.

<sup>15</sup>B. E. Huff and M. A. Staszak, *Tetrahedron Lett.*, 1993, **34**, 8011–8014.

<sup>16</sup>S. J. Wittenberger and B. G. Donner, *J. Org. Chem.*, 1993, 4139–4141.

<sup>17</sup>N. R. Paz, A. G. Santana, C. G. Francisco, E. Suárez and C. C. González, *Org. Lett.*, 2012, **14**, 3388–3391.

<sup>18</sup>T. Jin, F. Kitahara, S. Kamijo and Y. Yamamoto, *Tetrahedron Lett.*, 2008, **49**, 2824–2827.

<sup>19</sup>D. Amantini, R. Beleggia, F. Fringuelli, F. Pizzo and L. Vaccaro, *J. Org. Chem.*, 2004, **69**, 2896–2898.

### 1.3 - Synthèse du 1,4-benzène-ditétrazole ( $H_2bdt$ )

La présence de deux noyaux tétrazoliques en position *ortho* et *para* permet à la molécule de jouer le rôle d'espaceur. De ce fait, le 1,4-benzène-ditétrazole (**A**), ou  $H_2bdt$ , est une molécule intéressante pour la synthèse d'architectures hybrides (Figure 2).

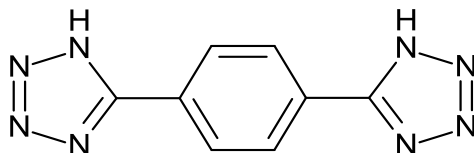


Figure 2 : Ligand 1,4-benzène-ditétrazole ( $H_2bdt$ ) (**A**).

$H_2bdt$  a été préparé par la cycloaddition [3+2] formelle du téréphtalonitrile et de l'azoture de sodium. Cette réaction, décrite dans la littérature par divers auteurs,<sup>10,20,21</sup> peut être conduite dans différents solvants et catalysée surtout par des acides de Lewis. Cette synthèse a été sélectionnée principalement en fonction du rendement annoncé. Bien que la réaction puisse se dérouler en milieu aqueux, cette voie a été écartée à cause de rendements inférieurs à 70%.

Le 1,4-benzène-ditétrazole (**A**) a été préparé en une seule étape, par la méthode rapportée par Zhou *et al.*<sup>10</sup> Le téréphtalonitrile réagit dans le DMF avec un excès de  $NaN_3$ , en présence d'un sel d'amine,  $Py \cdot HCl$ , qui joue le rôle de promoteur acide de la réaction (Schéma 3).

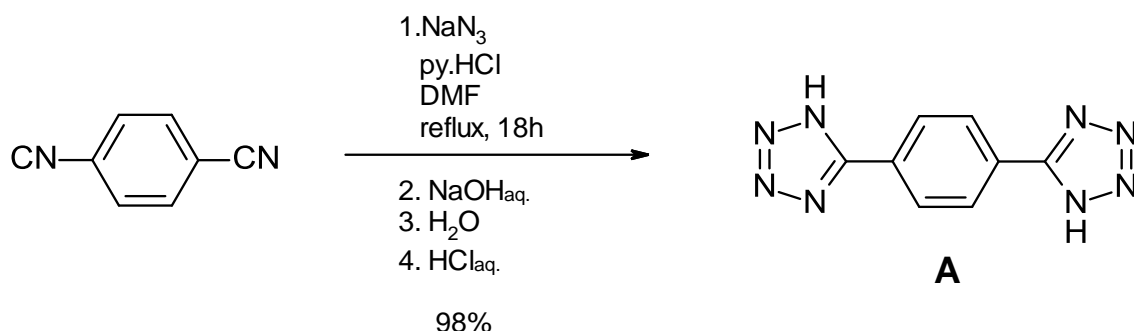


Schéma 3 : Synthèse du 1,4-benzène-ditétrazole -  $H_2bdt$  (**A**).

Le mécanisme proposé pour la synthèse de **A** a été établi à l'aide du logiciel Spartan.<sup>22</sup> Il comporte une cycloaddition [3+2] formelle, avec d'abord une attaque nucléophile de l'azoture sur le carbone du nitrile, suivie par la fermeture du cycle. Le bis-tétrazolate de sodium est formé par l'addition de  $NaOH$  aqueux, le sel étant ensuite dissout en milieu aqueux. Le milieu réactionnel est enfin acidifié et la molécule **A**, ou  $H_2bdt$ , précipite sous la forme d'un solide blanc, récupéré par filtration avec un rendement de 98% à l'échelle de 4 g (Schéma 4).

<sup>20</sup>A. Maspero, S. Galli, N. Masciocchi and G. Palmisano, *Chem. Lett.*, 2008, **37**, 956–957.

<sup>21</sup>J. Tao, Z. J. Ma, R. Bin Huang and L. S. Zheng, *Inorg. Chem.*, 2004, **43**, 6133–6135.

<sup>22</sup>Calculs effectués par Arnaud Martel, Université du Maine.

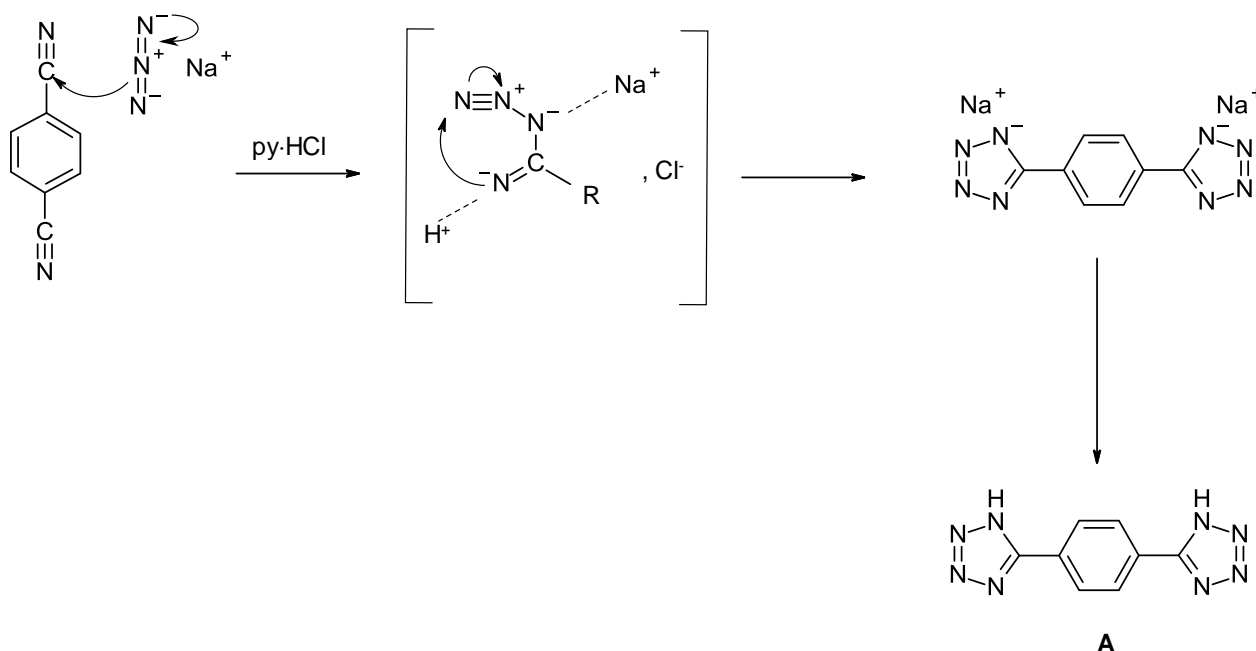


Schéma 4 : Mécanisme proposé pour la formation de  $H_2dbdt$ .

#### 1.4 - Synthèse du 4,4'-dibenzène-ditétrazole ( $H_2dbdt$ )

Le 4,4'-dibenzène-ditétrazole (**C**), aussi appelé  $H_2dbdt$ , est une molécule tétracyclique linéaire possédant deux noyaux tétrazole et deux noyaux benzéniques (Figure 3). L'intérêt de cette molécule par rapport à  $H_2bdt$  est sa longueur afin d'accéder à des matériaux à haute porosité.

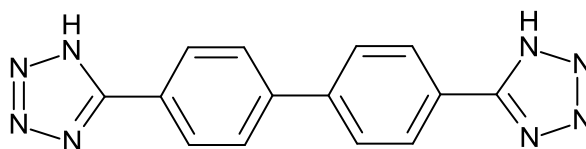


Figure 3 : 4,4'-dibenzène-ditétrazole -  $H_2dbdt$  (**C**).

La voie de synthèse la plus efficace pour préparer 4,4'-dibenzène-ditétrazole est la réaction de cycloaddition [3+2] de l'azoture de sodium avec le 4,4'-biphényldicarbonitrile (**B**), toutefois le coût élevé de ce dernier reste un obstacle. Ainsi, une stratégie alternative de synthèse a été mise en œuvre pour la préparation de l'intermédiaire dinitrile.

##### 1.4.1 - 4,4'-biphényldicarbonitrile

La préparation de bi-aryles par des réactions d'homocouplage pallado-catalysées d'aryles halogénés est décrite par Wang *et al.* avec des rendements élevés.<sup>23</sup> La particularité de cette voie est que les réactions se déroulent dans le polyéthylène glycol. Le PEG 4000 a été sélectionné en tant que milieu réactionnel car le rendement rapporté pour l'homocouplage du *p*-bromobenzonitrile est de 96% (Schéma 5).

<sup>23</sup>L. Wang, Y. Zhang, L. Liu and Y. Wang, *J. Org. Chem.*, 2006, **71**, 1284–1287.



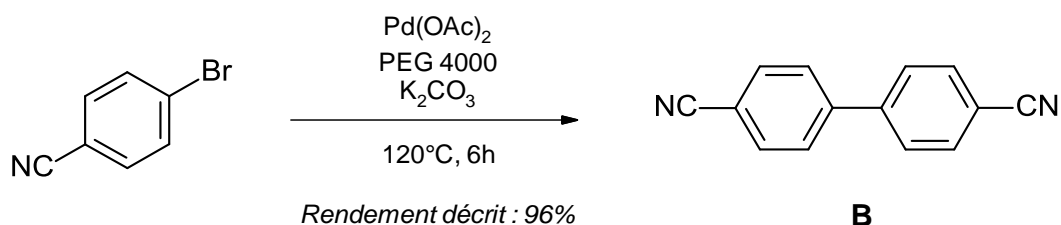


Schéma 5 : Réaction d'homocouplage du *p*-bromobenzonitrile pallado-catalysée en milieu PEG.<sup>23</sup>

Malgré le rendement élevé rapporté, cette voie de synthèse s'est montrée inefficace. La reproduction du protocole expérimental a mené à une réaction incomplète, avec le réactif de départ toujours présent. La conversion complète du *p*-bromobenzonitrile dans le bi-aryle correspondant a été possible grâce à un ajout supplémentaire de Pd(OAc)<sub>2</sub>, toutefois la récupération du 4,4'-biphényldicarbonitrile s'est avérée extrêmement difficile, avec des extractions successives et des larges volumes de dichlorométhane et d'éther diéthylique employés. Le 4,4'-biphényldicarbonitrile recristallise très facilement mais des quantités importantes ont été perdues dans les extractions successives et transferts ; le rendement en produit isolé de la réaction est, de ce fait, très inférieur à celui qui est décrit. Cette méthode a été abandonnée au profit d'une réaction d'homocouplage d'aryles halogénés catalysée au cobalt, décrite par le groupe de Gosmini.<sup>24</sup>

La réaction d'homocouplage du *p*-bromobenzonitrile se déroule dans des conditions faciles de mise en œuvre, la conversion se déroulant dans l'acétonitrile à température ambiante sans que des conditions anhydres soient nécessaires (Schéma 6).

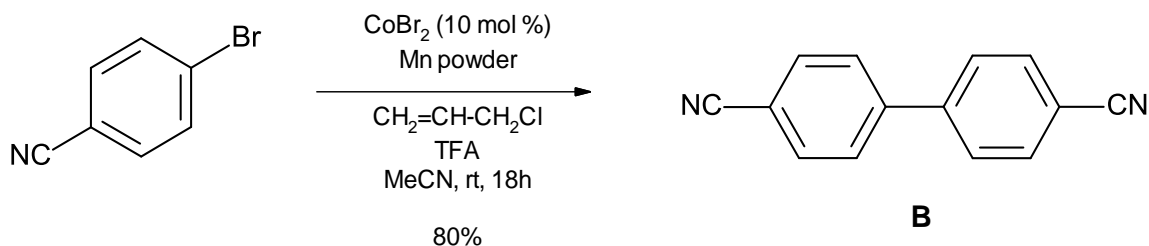


Schéma 6 : Réaction d'homocouplage du *p*-bromobenzonitrile catalysée au cobalt.

Le cycle catalytique est assuré par le bromure de cobalt. La poudre de manganèse, activée par l'acide trifluoroacétique, réduit le cobalt(II) en cobalt(I). D'après les auteurs, le rôle du chlorure d'allyle n'est pas élucidé, toutefois il permet de réduire la quantité de manganèse sans affecter la cinétique de réaction. D'autre part, l'acétonitrile serait un ligand potentiel pouvant être impliqué dans la sphère de coordination du métal (Schéma 7).

Cette méthode s'est révélée très efficace dans la préparation du composé **B**, avec un rendement de 80% lorsque la réaction se déroule à petite échelle. La méthode ne semble pas toutefois être très adaptée à une montée en échelle importante, car le rendement de la réaction chute rapidement à 50% lorsque la quantité molaire de *p*-bromobenzonitrile augmente.

<sup>24</sup>A. Moncomble, P. Le Floch and C. Gosmini, *Chem.Eur. J.*, 2009, **15**, 4770–4774.

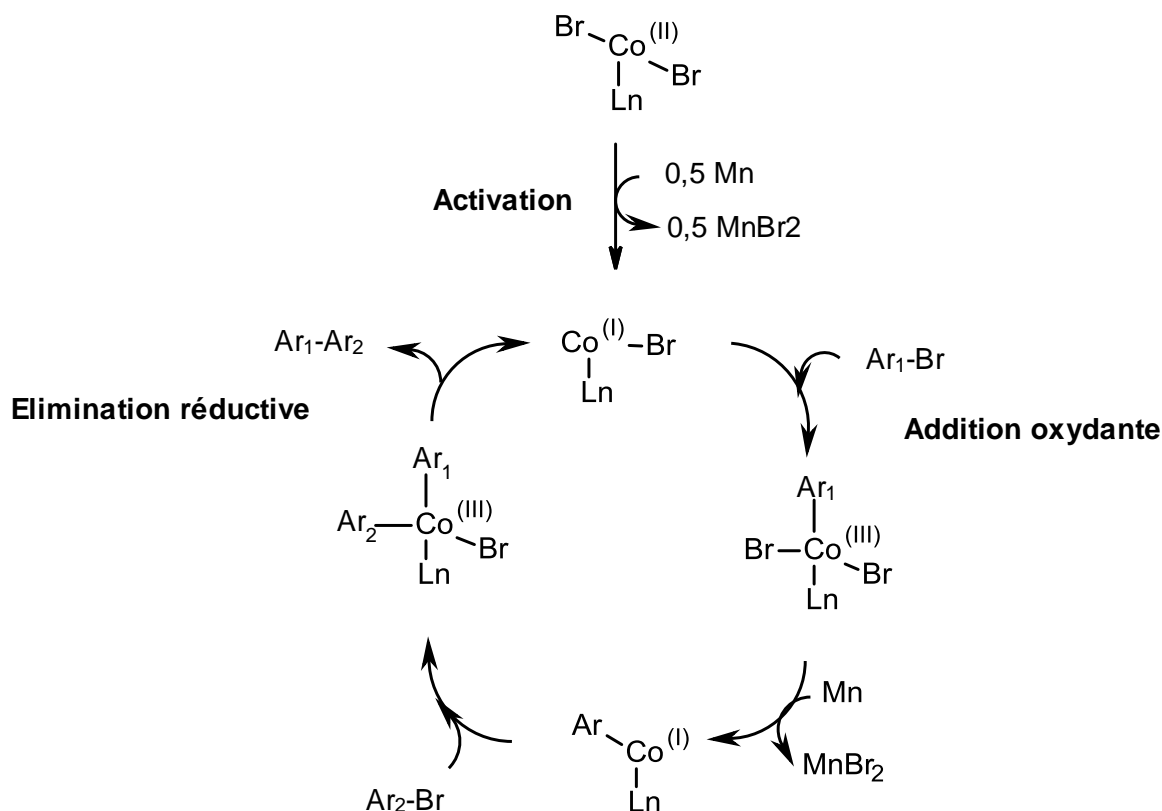
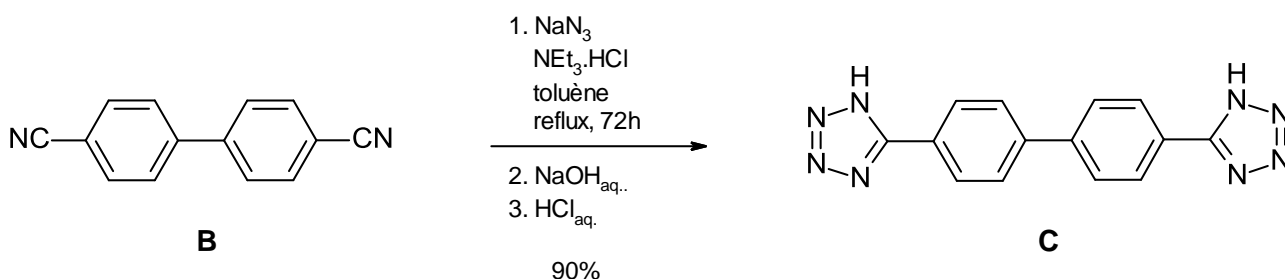


Schéma 7 : Cycle catalytique de la réaction d'homocouplage au cobalt.

#### 1.4.2 - 4,4'-dibenzène-ditétrazole

L'intermédiaire 4,4'-biphényldicarbonitrile (**B**) est engagé dans la synthèse du ligand 4,4'-dibenzène-ditétrazole (**C**). La méthode adoptée est très similaire à celle employée pour la synthèse du ligand  $\text{H}_2\text{bdt}$ , avec la réaction de cycloaddition formelle de **B** et de l'azoture de sodium promue aux sels d'amine.<sup>25</sup> Le bis-tétrazole **C** est obtenu sous la forme d'une poudre marron clair, mal cristallisée, avec un rendement de 90% et à l'échelle du gramme (Schéma 8).

Schéma 8 : Synthèse du ligand 4,4'-dibenzène-ditétrazole (**C**).

#### 1.5 - Synthèse du 9,10-anthracène-ditétrazole ( $\text{H}_2\text{adt}$ )

Le 9,10-anthracène-ditétrazole ( $\text{H}_2\text{adt}$ ) (**E**) est une molécule intéressante car susceptible de favoriser l'affinité entre les gaz adsorbés et le réseau hybride, par la présence de son système conjugué anthracénique (Figure 4).

<sup>25</sup>K. Sumida, M. L. Foo, S. Horike and J. R. Long, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2010, **2010**, 3739–3744.

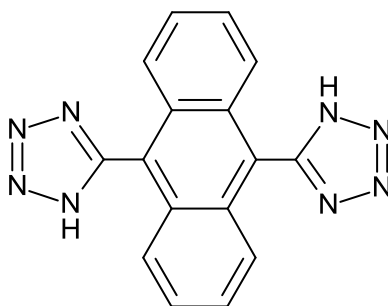


Figure 4 : 9,10-anthracène-ditetrazole ( $H_2adt$ ) (**E**).

La synthèse de ce ligand est peu rapportée dans la littérature. Deux architectures hybrides contenant  $H_2adt$  sont décrites, néanmoins le ligand est dans les deux cas généré *in situ* via une réaction solvothermale dans laquelle le 9,10-dicyanoanthracène et l'azoture de sodium sont introduits en présence de sels de zinc.<sup>26,27</sup> Pour ce qui nous concerne, la synthèse solvothermale des fluorures hybrides se déroulant en milieu acide, l'introduction de l'intermédiaire nitrile et de  $NaN_3$  est apparue comme inappropriée, car elle provoquerait la formation de  $HN_3$ , gaz instable et fortement explosif. De ce fait, la stratégie adoptée a consisté à préparer d'abord le 9,10-anthracène-ditetrazole pour l'engager ensuite dans la synthèse solvothermale.

Pour accéder à la synthèse du 9,10-anthracène-ditetrazole (**E**) il a été d'abord nécessaire de préparer le 9,10-dicyanoanthracène (**D**), disponible commercialement mais très onéreux. Ainsi **D** a été préparé par une réaction de Rosenmund-von Braun modifiée,<sup>28,29</sup> par cyanation du 9,10-dibromoanthracène avec  $CuCN$  et un rendement de 80% (Schéma 9).

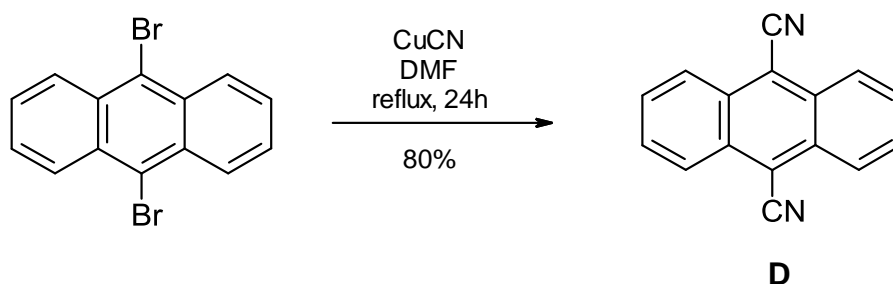


Schéma 9 : Synthèse de l'intermédiaire 9,10-dicyanoanthracène.

L'intermédiaire **D** est ensuite engagé dans la synthèse du 9,10-anthracène-ditetrazole (**E**) (Schéma 10). L'utilisation de l'azoture de tributylétain ( $Bu_3SnN_3$ )<sup>29</sup> est décrite en tant que source d'anion azoture efficace pour la synthèse de noyaux tétrazole dans des systèmes anthracéniques similaires, cependant ce réactif a été écarté du fait de sa haute toxicité.

La première approche a impliqué la cycloaddition [3+2] formelle avec de l'azoture de sodium dans le DMF et catalysée par les sels de pyridinium, méthode déjà utilisée pour la synthèse de

<sup>26</sup>Y.-W. Li, S.-J. Liu, T.-L. Hu and X.-H. Bu, *Dalton. Trans.*, 2014, **43**, 11470–11473.

<sup>27</sup>J.-R. Li, Y. Tao, Q. Yu and X.-H. Bu, *Chem. Commun.*, 2007, **7**, 1527–1529.

<sup>28</sup>W. K. Rosenmund and E. Struck, *Chem.Ber.*, 1919, **52**, 1749-1756.

<sup>29</sup>M. A. Reddy, A. Thomas, K. Srinivas, V. J. Rao, K. Bhanuprakash, B. Sridhar, A. Kumar, M. N. Kamalasanan and R. Srivastava, *J. Mater. Chem.*, 2009, **19**, 6172–6184.

$H_2bdt$  (**A**). Cette voie s'est montrée inefficace, en raison principalement de l'insolubilité du système anthracénique dans le DMF. L'alternative a consisté à utiliser un système mixte de solvants DMF/xylène afin de garantir la co-solubilité de **D** et de  $NaN_3$  ; néanmoins la formation du 9,10-anthracène-ditétrazole n'a pas été observée. Considérant que la nature de la source d'azoture joue un rôle important dans la réaction de cycloaddition [3+2], l'azoture organique TMS- $N_3$  (azoture de triméthylsilane) a été testé dans le xylène, mais sans succès. La stratégie suivante pour l'élaboration de **E** a conduit à utiliser l'oxyde de dibutyle étain, un des catalyseurs de la réaction de Finnegan lorsque le TMS- $N_3$  est employé.<sup>17</sup> Malgré l'emploi de ce catalyseur, cette voie s'est montrée à son tour improductive pour la synthèse de **E**.

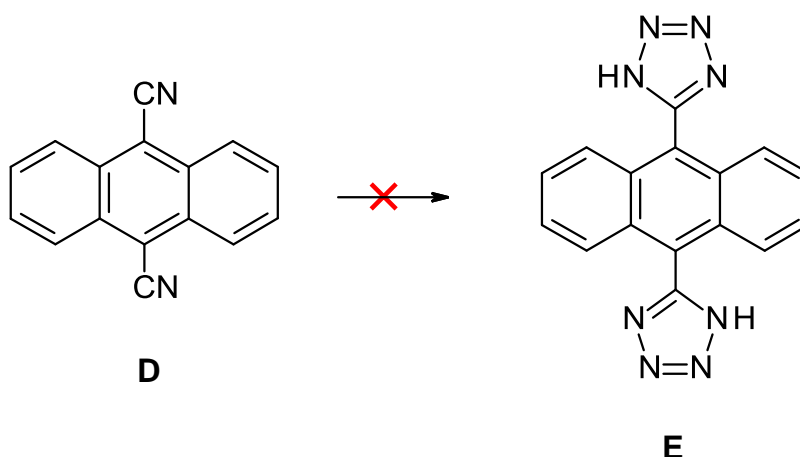


Schéma 10 : Synthèse du 9,10-anthracène-ditétrazole.

Un dernier essai a été effectué sous chauffage microondes, en présence de TMS- $N_3$  dans le xylène. Le résultat est la décomposition du 9,10-dicyanoanthracène, conduisant à l'antraquinone correspondante, avec un dégagement de HCN lors du traitement final.

Après l'exploration infructueuse de ces approches synthétiques vers le ligand  $H_2adt$ , la synthèse *in situ* par voie hydrothermale a été envisagée. La stratégie suivie consiste à placer le 9,10-dicyanoanthracène (**D**) et  $NaN_3$  en présence d'une source métallique en milieu aqueux en autoclave Parr à 160°C pendant 3 jours. L'objectif étant de préparer des fluorures hybrides, la source métallique sélectionnée est  $ZnF_2$  afin d'apporter des ions fluorure. Bien que cette réaction soit décrite avec de bons résultats pour le précurseur métallique  $ZnCl_2$ ,<sup>26</sup> la synthèse en présence de  $ZnF_2$  n'a pas permis de préparer des nouveaux composés hybrides.

## 1.6 - Synthèse du 1,3,5-benzène-tristétrazole ( $H_3btt$ )

La synthèse du 1,3,5-benzène-tristétrazole **M** ( $H_3btt$ ) est décrite dans la littérature par la cycloaddition formelle du tricyano benzène.<sup>30</sup> Cette cycloaddition est décrite avec des bons rendements, toutefois l'étape cruciale pour la préparation de  $H_3btt$  est la synthèse de l'intermédiaire nitrile, qui est rapportée avec un rendement limité à 50%.

Ainsi, compte tenu des résultats encourageants pour la réaction d'homocouplage catalysée

<sup>30</sup>M. Dincă, A. Dailly, Y. Liu, C. M. Brown, D. A. Neumann and J. R. Long, *J. Am. Chem. Soc.*, 2006, **128**, 16876–16883.

au cobalt pour la synthèse de **B** et du faible rendement de la synthèse du 1,3,5-tricyanobenzène, il a été décidé d'entreprendre également la voie métallo-catalysée afin d'élaborer **M**. Le schéma rétrosynthétique illustre les deux voies de synthèse explorées (Schéma 11).

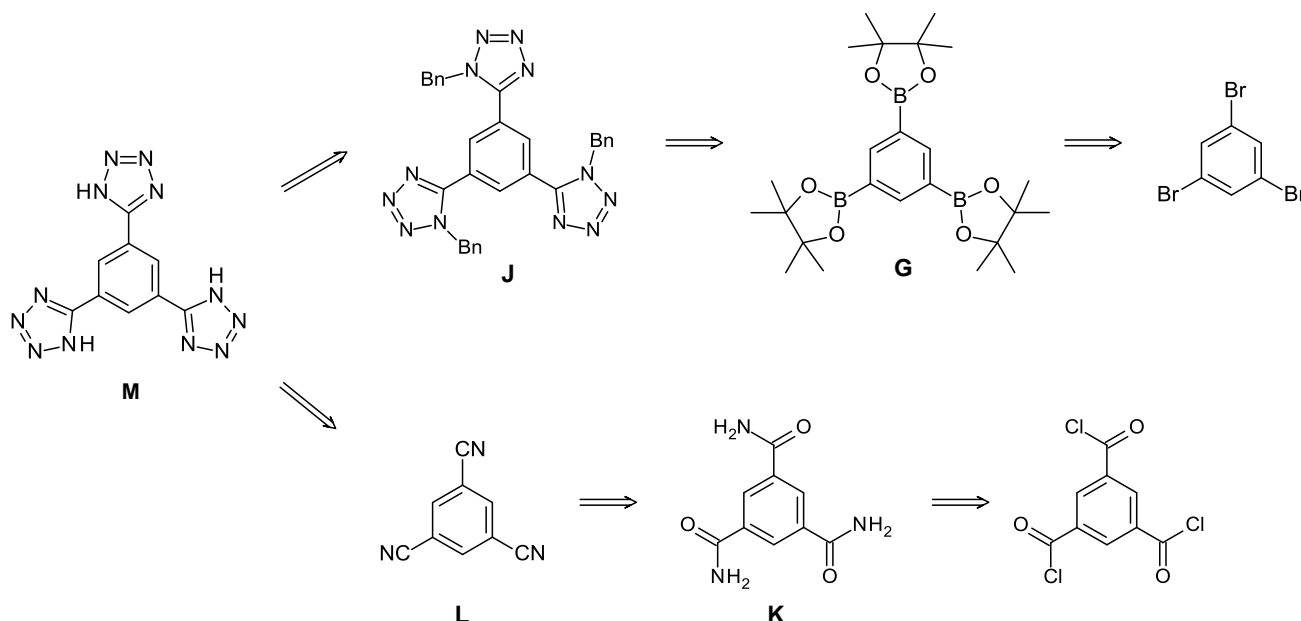


Schéma 11 : Rétrosynthèse du 1,3,5-benzène-tristétrazole **M**.

### 1.6.1 - Via couplage métallo-catalysé

Yi *et al.* rapportent la synthèse d'un 5-aryle-tétrazole protégé par la réaction de couplage de Suzuki-Miyaura (Schéma 12).<sup>31</sup> La synthèse d'aryles 1,3,5-tri-borylés étant peu décrite, la réaction décrite par Yi *et al.* a constitué notre point de départ pour l'exploration d'une nouvelle voie synthétique.

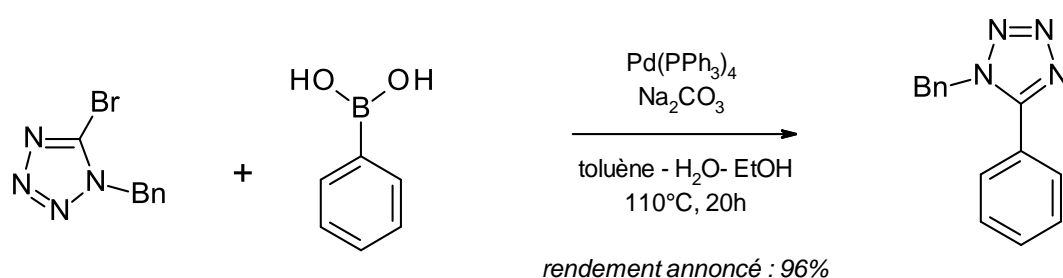


Schéma 12 : Couplage de Suzuki-Miyaura décrite par Yi *et al.*.<sup>31</sup>

Le couplage de Suzuki-Miyaura est une réaction pallado-catalysée permettant la formation de liaisons C-C entre deux cycles aryle.<sup>32</sup> La première étape consiste en l'introduction de l'halogénure d'aryle dans la sphère de coordination du palladium et l'oxydation de ce dernier. Après un transfert de ligand, l'espèce catalytique réagit avec le boronate d'aryle par une réaction de transmétallation, au cours de laquelle le deuxième aryle se lie au complexe de palladium. Enfin,

<sup>31</sup> K. Y. Yi and S. Yoo, *Tetrahedron Lett.*, 1995, **36**, 1679–1682.

<sup>32</sup> N. Miyaura and A. Suzuki, *Chem. Rev.*, 1995, **95**, 2457–2483.

par élimination réductrice, la liaison C-C entre les cycles aryle s'établit et le catalyseur réduit réintègre un nouveau cycle catalytique (Schéma 13).

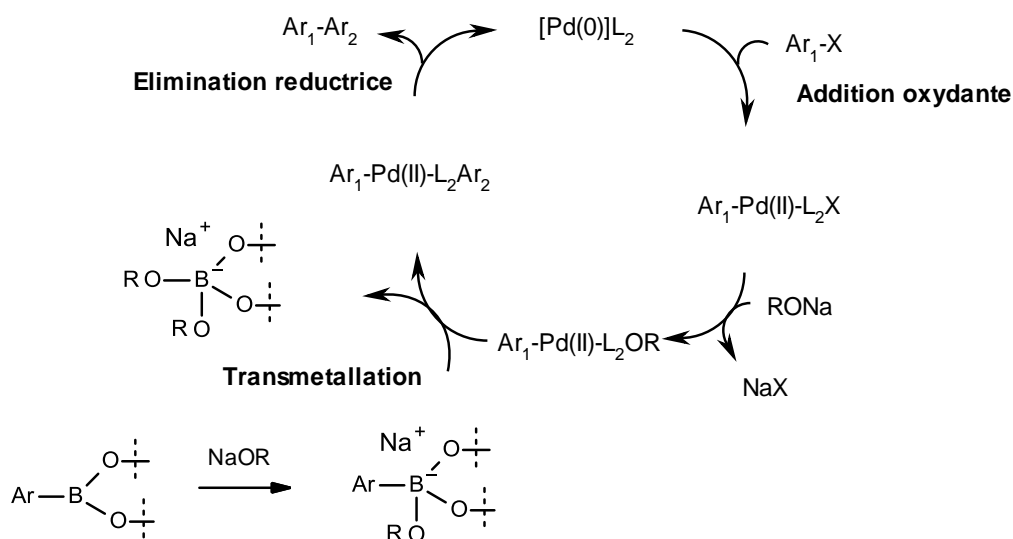


Schéma 13 : Cycle catalytique de la réaction de couplage de Suzuki-Miyaura.

Afin d'effectuer cette réaction, il faut d'abord préparer l'intermédiaire tri-borylé. La première approche a été la synthèse du tri-acide boronique (**F**). La synthèse directe de cette molécule à partir de d'halogénures d'aryle consiste en l'attaque d'un lithien sur un trialkyl-borate suivie de l'hydrolyse de l'ester boronique en acide boronique. L'approche adoptée est inspirée de la méthode décrite par Fournier *et al.*, où l'acide boronique est préparé à partir d'un intermédiaire halogéné traité au *n*-BuLi et du tri-isopropyl-borate.<sup>33</sup> Le produit récupéré de la réaction du 1,3,5-tribromobenzène et du tri-isopropyl-borate est un solide marron très insoluble, correspondant à un mélange d'aryles mono-, di- et tri-substitués (Schéma 14).

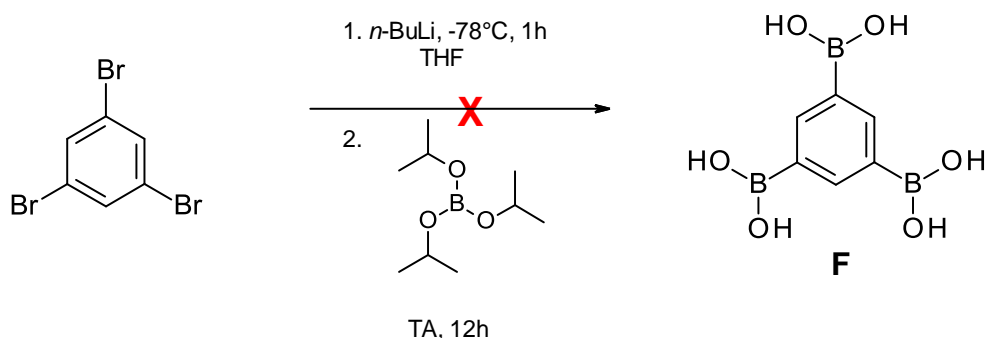


Schéma 14 : Réaction de synthèse de l'acide 1,3,5-benzène-tris-boronique.

Le couplage de Suzuki-Miyaura pouvant aussi être effectué à partir d'esters boroniques, la synthèse du tri-acideboronique a été abandonnée au profit de celle de l'ester 1,3,5-tri-boronique, par couplage au nickel.<sup>34</sup> La synthèse du 1,3,5-(4,4,5,5-tetraméthyl[1,3,2]dioxoborolane-2-yl)benzène (**G**) est décrite par Morgan *et al.*, par la réaction de couplage catalysée au nickel du

<sup>33</sup> J. H. Fournier, T. Maris, J. D. Wuest, W. Guo and E. Galoppini, *J. Am. Chem. Soc.*, 2003, **125**, 1002–1006.

<sup>34</sup> A. B. Morgan, J. L. Jurs and J. M. Tour, *J. Appl. Polym. Sci.*, 2000, **76**, 1257–1268.

1,3,5-tribromobenzène et du 4,4,5,5-tetraméthyl-1,3,2-dioxaborolane, ou pinacol borane, en présence de triéthylamine (Schéma 15).

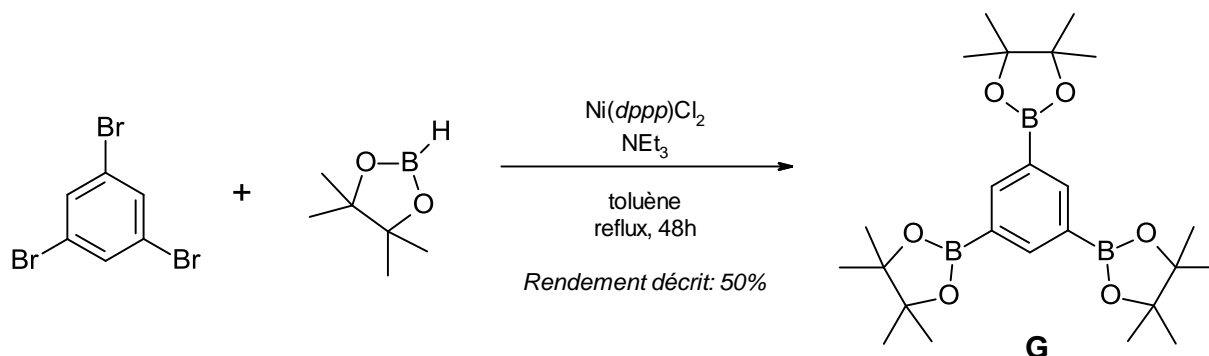


Schéma 15 : Synthèse décrite du 1,3,5-(4,4,5,5-tetraméthyl[1,3,2]dioxoborolane-2-yl)benzène.<sup>34</sup>

La réaction de couplage nickel catalysée s'est révélée très sensible et difficile à reproduire. Malgré plusieurs essais, la conversion a toujours été incomplète. Le fait que les conditions réactionnelles soient extrêmement délicates et peu reproductibles a conduit à l'exploration des conditions catalytiques suivantes.

Les réactions de couplage pallado-catalysées sont décrites avec des rendements supérieurs à 80% pour la synthèse d'aryl-boronates substitués. De ce fait, cette voie a été entreprise pour la synthèse du 1,3,5-(4,4,5,5-tetraméthyl[1,3,2]dioxoborolane-2-yl)benzène (**G**).<sup>35</sup> La synthèse consiste dans le couplage du 1,3,5-tribromobenzène et du 4,4,5,5-tetraméthyl-2-(4,4,5,5-tetraméthyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)-1,3,2-dioxaborolane, ou bis-pinacolato-dibore ( $\text{B-pin}$ )<sub>2</sub>. Dans cette réaction, le catalyseur est préformé par réaction du chlorure de palladium (II) et du 1,1'-bis(diphénylphosphino)ferrocène (*dppf*). La bonne reproductibilité de cette méthode a permis de préparer le 1,3,5-(4,4,5,5-tetraméthyl[1,3,2]dioxoborolane-2-yl)benzène **G** avec un rendement de 81% (Schéma 16).

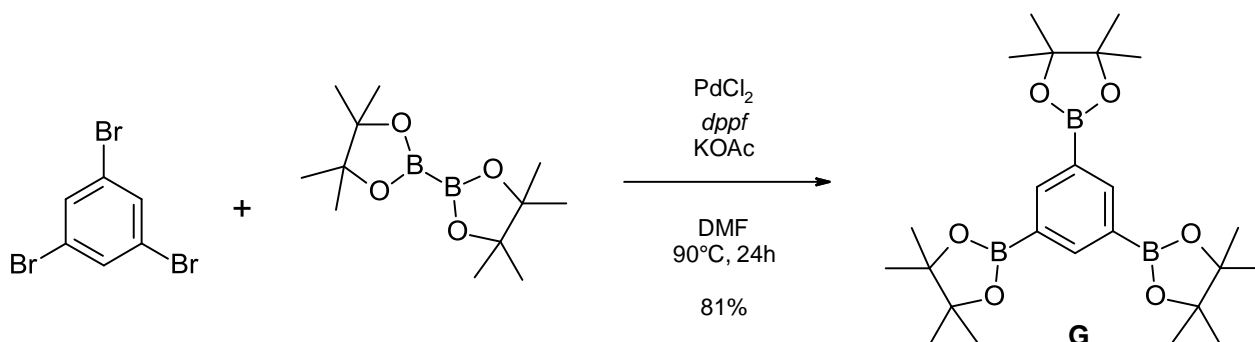


Schéma 16 : Synthèse du 1,3,5-(4,4,5,5-tetraméthyl[1,3,2]dioxoborolane-2-yl)benzène **G**.

Après l'élaboration de l'ester 1,3,5-tri-boronique, la préparation du tétrazole halogéné est nécessaire. Pour cela, il faut d'abord protéger le noyau tétrazolique en tenant compte également de la réaction de déprotection. Parmi les groupements protecteurs décrits dans la littérature pour

<sup>35</sup>P. V. Dau, K. K. Tanabe and S. M. Cohen, *Chem. Commun.*, 2012, **48**, 9370–9372.



les noyaux tétrazole, le choix s'est porté sur un groupement benzyle, étant donné que la réaction de déprotection par hydrogénolyse est rapportée à hauts rendements.<sup>36</sup>

Initialement la protection a été envisagée par la voie synthétique décrite par Begtrup *et al.*.<sup>37</sup> Cette méthode consiste à former d'abord l'azolate de sodium par l'ajout de NaOH puis à benzyler le cycle tétrazole en présence de bromure de benzyle (Schéma 17).

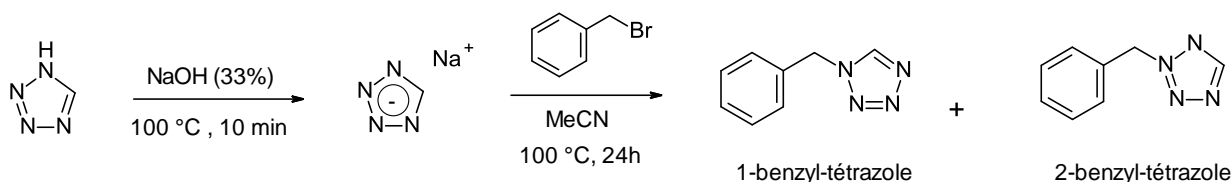


Schéma 17 : Réaction de benzylation directe du cycle tétrazole.<sup>37</sup>

La tautométrie du cycle tétrazolique ne pouvant être évitée, une étape supplémentaire de séparation des deux isomères est obligatoire. Bien que la séparation soit possible, cette méthode a été écartée au profit de la synthèse univoque de l'isomère 1-benzyl-tétrazole (**H**), rapportée par Wiedemann *et al.* (Schéma 18).<sup>38</sup>

Ce tétrazole **H** non substitué en position 5 est obtenu par la réaction de la benzylamine avec l'azoture de sodium en présence d'orthoformate de triéthyle avec un rendement de 80%. Le 1-benzyl-tétrazole est ensuite bromé par réaction avec la N-bromosuccinimide, conduisant au 5-bromo-1-benzyl-tétrazole (**I**) avec un rendement de 90%.

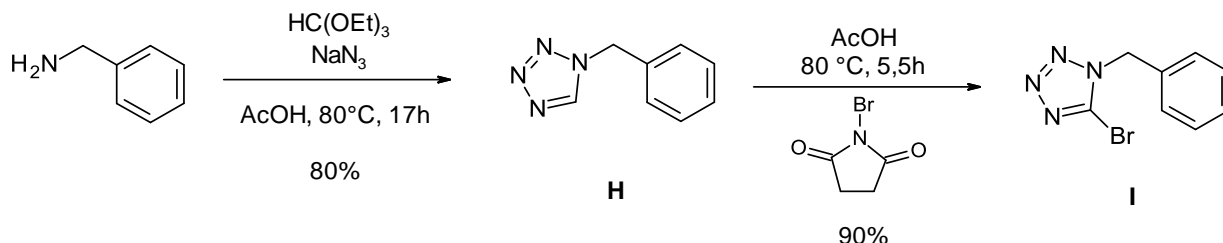


Schéma 18 : Synthèse du 5-bromo-1-benzyl-tétrazole I.

La réaction de couplage entre **G** et **I** a été catalysée par le palladium-tetrakis(triphénylphosphine) en présence de carbonate de sodium (Schéma 19). La conversion ayant été incomplète, le Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> a été contrôlé et il s'est avéré que le catalyseur était dégradé.

Bien que les réactions de couplage pallado-catalysée puissent ouvrir l'accès à la préparation de molécules à noyaux azole avec de bons rendements, cette voie de synthèse reste cependant plus adaptée à une approche méthodologique compte tenu du nombre important d'étapes, dont plusieurs purifications, et de l'emploi de réactifs onéreux tels que le pinacol borane ou le (B-pin)<sub>2</sub>.

<sup>36</sup>S. N. Rao and K. S. Babu, *Org. Commun.*, 2011, **4**, 105–111.

<sup>37</sup>M. Begtrup and P. Larsen, *Acta Chem. Scand.*, 1990, **44**, 1050–1057.

<sup>38</sup> S. Wiedemann, M. Bio, L. Brown, K. Hansen and N. Langille, *Synlett*, 2012, **23**, 2231–2236.

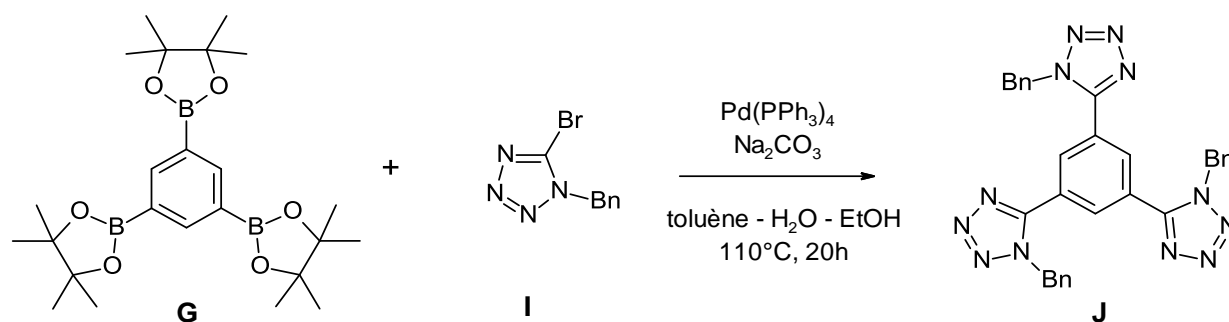


Schéma 19 : Couplage entre le 5-bromo-1-benzyl-tétrazole et le 1,3,5-(4,4,5,5-tetraméthyl[1,3,2]dioxoborolane-2-yl)benzène.

### 1.6.2 - Via cycloaddition d'un trinitrile

Les réactions de couplage ayant conduit à de faibles quantités de produit, une approche plus adaptée à la synthèse de  $\text{H}_3\text{btt}$  était nécessaire. Ainsi, la stratégie adoptée pour la préparation de ce ligand organique a utilisé des méthodes déjà décrites dans la littérature.

Parmi les réactions répertoriées pour l'élaboration d'arylnitriles, plusieurs méthodes font appel à l'utilisation de cyanures inorganiques hautement toxiques pour l'environnement, tel que la réaction de Rosenmund-von Braun ( $\text{CuCN}$ ) ou la réaction de Kolbe ( $\text{KCN}$ ). Une autre voie viable pour l'obtention de nitriles en s'affranchissant de l'utilisation de cyanures toxiques est la déshydratation d'amides primaires par des réactions métallo-catalysées<sup>39,40</sup> ou par l'utilisation d'agents de déshydratation très réactifs tels que le chlorure de thionyle, le pentoxyde de phosphore ( $\text{P}_2\text{O}_5$ ) ou le trichlorure de phosphoryle ( $\text{POCl}_3$ ).

Cette dernière voie de synthèse a été utilisée par le groupe de Long<sup>30</sup> et par le groupe de Feng,<sup>41</sup> deux groupes travaillant sur la synthèse de matériaux hybrides. La synthèse du 1,3,5-tricyanobenzène **L** est décrite comme une succession d'étapes réactionnelles, le réactif de départ étant le trichlorure de l'acide trimésique.

La première étape consiste en la synthèse du 1,3,5-tricarbamoylbenzène (**K**), par l'addition nucléophile d'une amine sur le chlorure d'acyle, suivi de l'élimination de chlorure d'hydrogène gazeux (Schéma 20). Cette méthode a permis de préparer **K** avec un rendement de 96%.

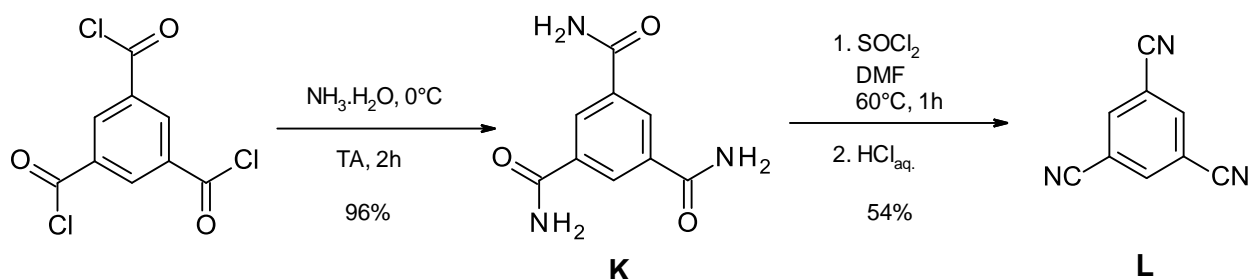


Schéma 20 : Synthèse du 1,3,5-tricyanobenzène **L**.

La deuxième étape consiste à préparer le 1,3,5-tricyanobenzène (**L**) par déshydratation du

<sup>39</sup>S. I. Maffioli, E. Marzorati and A. Marazzi, *Org. Lett.*, 2005, **7**, 5237–5239.

<sup>40</sup>S. Enthaler and M. Weidauer, *Catal. Letters*, 2011, **141**, 1079–1085.

<sup>41</sup>Q. Lin, T. Wu, S. T. Zheng, X. Bu and P. Feng, *J. Am. Chem. Soc.*, 2012, **134**, 784–787.

1,3,5-tricarbamoylbenzène en présence d'un agent déshydratant. La méthode décrite par le groupe de Feng fait appel à l'utilisation de  $\text{POCl}_3$ ; toutefois l'emploi de cet agent s'est avéré inefficace, le produit obtenu étant toujours l'amide de départ. L'utilisation du chlorure de thionyle en tant qu'agent déshydratant a été plus efficace et le tri-nitrile **L** a pu être isolé à une échelle préparative. Cette réaction présente l'avantage de former des sous-produits volatils, permettant ainsi d'élaborer **L** sans étape de purification supplémentaire (Schéma 21). Bien que diverses modifications du protocole aient été appliquées afin d'améliorer le rendement de la réaction, celui-ci est resté limité à 54%.

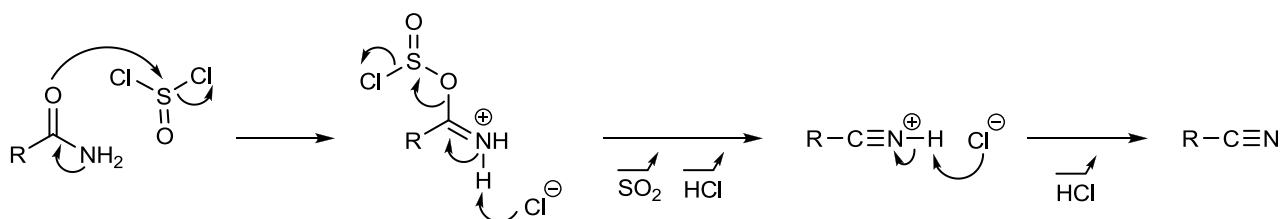


Schéma 21 : Mécanisme de déshydratation d'un amide par  $\text{SOCl}_2$ .

Une autre approche pour la préparation de **L** est la cyanation du 1,3,5-tribromo benzène catalysée par un métal de transition. Becker *et al.* rapportent la synthèse du 1,3,5-tricyanobenzène par cyanation du 1,3,5-tribromobenzène avec l'hexacyanoferrate (II) de potassium catalysée au palladium (Schéma 22).<sup>42</sup> Cette méthode présente l'avantage que l'agent de cyanation est peu toxique et facilement maniable. Afin d'explorer une méthode alternative à la déshydratation d'amides, cette voie a été considérée. Néanmoins, bien que la réaction soit décrite avec 60% de rendement les essais effectués ont été peu concluants.

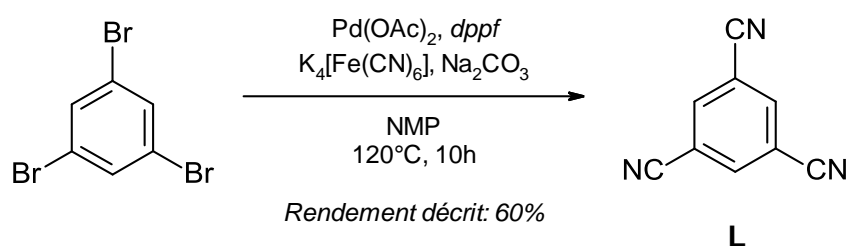


Schéma 22 : Synthèse décrite du 1,3,5-tricyanobenzène par couplage pallado-catalysé.<sup>42</sup>

### 1.6.3 - 1,3,5-benzène-tristétrazole

Après la préparation du 1,3,5-tricyanobenzène, celui-ci est engagé dans la synthèse du ligand 1,3,5-benzène-tristétrazole (**M**), ou  $\text{H}_3\text{btt}$ , par la méthode décrite par le groupe de Long.<sup>30</sup> La réaction de cycloaddition [3+2] de l'intermédiaire **L** avec  $\text{NaN}_3$ , en présence du chlorohydrate de triéthylammonium a permis d'élaborer le  $\text{H}_3\text{btt}$  avec 89% de rendement à l'échelle du gramme (Schéma 23).

<sup>42</sup>M. Becker, A. Schulz and K. Voss, *Synth. Commun.*, 2011, **41**, 1042–1051.

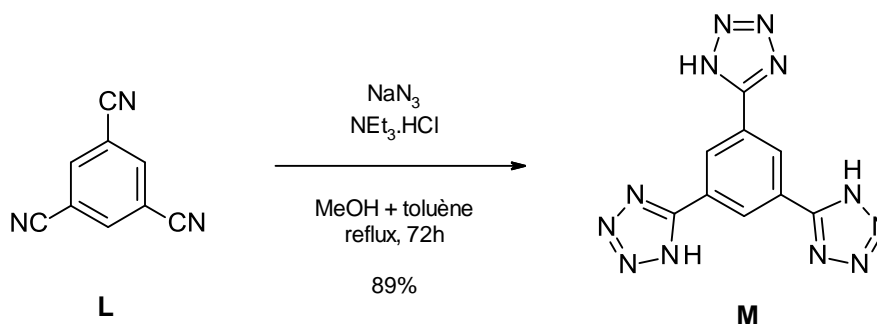
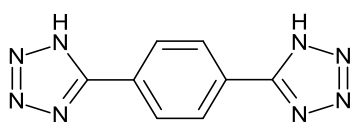


Schéma 23 : Synthèse du 1,3,5-benzène-tristétrazole **M** ( $H_3btt$ ).

## 2 - Protocoles de synthèse et caractérisation des ligands

### 2.1 - 1,4-benzène-ditétrazole ( $H_2bdt$ ) (**A**)<sup>10</sup>



$C_8H_6N_8$   
 $M = 214.19 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$   
 Solide blanc

Dans un ballon de 250 mL, le dicyanobenzène (2.56 g ; 20 mmol ; 1 eq),  $NaN_3$  (3.90 g ; 60 mmol ; 3 eq) et  $Py \cdot HCl$  (2.31 g ; 20 mmol ; 1 eq) sont ajoutés à 60 mL de DMF. La solution est portée à reflux pendant 18 h. Le mélange réactionnel est ensuite refroidi à température ambiante, dilué dans 8 mL de  $NaOH$  5M et agité vigoureusement pendant 30 minutes. Le précipité blanc formé est ensuite dissout dans 100 mL d'eau et la solution est acidifiée avec 60 mL de  $HCl$  3 N afin d'ajuster le pH à 1. Le précipité blanc formé est récupéré par filtration, lavé abondamment à l'eau et séché à l'étuve une nuit, conduisant à 4.20 g de ditétrazole **A**, avec 98 % de rendement.

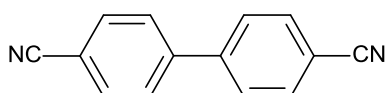
**RMN  $^1H$**  (200 MHz, DMSO) :  $\delta(\text{ppm}) = 8,22-8,23$  (m, 4H, Ar-H)

**RMN  $^{13}C$**  (400 MHz) (DMSO) :  $\delta(\text{ppm}) = 155.5, 128.2, 126.9$

**IR** (4000-400  $\text{cm}^{-1}$ ) : 2614, 2551, 2464, 1893, 1585, 1176, 991, 853, 733

### 2.2 - 4,4'-dibenzène-ditétrazole ( $H_2dbdt$ )

#### 2.2.1 - 4,4'-biphényldicarbonitrile (**B**)<sup>24</sup>



$C_{14}H_8N_2$   
 $M = 204.23 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$   
 Solide jaune pâle

Le bromure de cobalt (0.33 g, 1.5 mmol ; 0.15 eq) et la poudre de manganèse (1.65 g, 30 mmol ; 3 eq) sont placés dans 20 mL d'acétonitrile sous agitation. Le chlorure d'allyle (4.5 mmol ; 0.37 mL ; 0.45 eq) est ensuite ajouté et le milieu réactionnel est acidifié par l'acide trifluoroacétique (2.1 mmol ; 0.16 mL ; 0.21 eq). Le mélange réactionnel est laissé sous agitation à température ambiante durant 5 minutes. Ensuite le *p*-bromobenzonitrile (1.82 g ; 10 mmol ; 1 eq) est introduit. La solution est laissée sous agitation pendant 3 h à température ambiante. La réaction est suivie

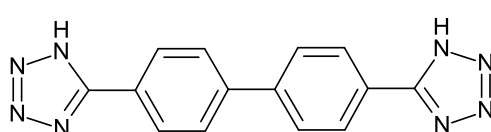
par CCM, dans un mélange cyclohexane/acétate d'éthyle (4/1). La solution finale est diluée dans  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  et filtrée sur fritté et Celite® afin d'éliminer la poudre de manganèse. Le filtrat obtenu est ensuite hydrolysé avec 10 mL de HCl 2 N, un changement de couleur peut être observé. La phase aqueuse est extraite deux fois avec 10 mL de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  et la phase organique lavée avec de l'eau, séchée sur  $\text{MgSO}_4$  puis concentrée sous vide. Le produit récupéré est séché et mis à l'étude une nuit pour obtenir 1.63 g du produit **B** sous forme de poudre jaune pâle avec un rendement de 80%.

**RMN  $^1\text{H}$**  (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) :  $\delta(\text{ppm}) = 7.84 - 7.90$  (m, 8H, Ar-H)

**RMN  $^{13}\text{C}$**  (400 MHz) (DMSO) :  $\delta(\text{ppm}) = 142.8, 133.1, 128.2, 118.8, 111.5$

**IR** (4000-400  $\text{cm}^{-1}$ ) : 2225 ( $\nu_{\text{CN}}$  nitrile), 1602 ( $\nu_{\text{C}=\text{C}}$  aromatiques), 1395 ( $\nu_{\text{CN}}$  aliphatique)  $\text{cm}^{-1}$

### 2.2.2 - 4,4'-dibenzène-ditétrazole (C)<sup>25</sup>



$\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{N}_8$

$M=290.29 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

Solide marron pâle

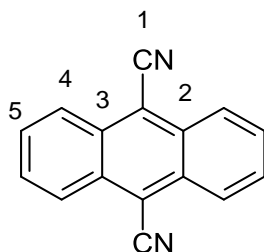
Dans un ballon de 250 mL, le 4,4'-biphényldicarbonitrile (0.70 g; 3.43 mmol ; 1 eq),  $\text{NaN}_3$  (1.34 g; 20.6 mmol ; 6 eq) et  $\text{Et}_3\text{N}\cdot\text{HCl}$  (2.84 g; 20.6 mmol; 6 eq) sont placés sous agitation dans 35 mL de toluène. Le mélange réactionnel est porté à reflux pendant 3 jours, conduisant à la formation d'un solide marron pâle sur les parois du ballon. Après refroidissement à température ambiante, 40 mL de NaOH 1 M sont ajoutés et le mélange est agité vigoureusement pendant 30 minutes. La phase aqueuse est récupérée et acidifiée avec 40 mL de HCl 1 N jusqu'à l'obtention de pH = 1. Le composé **C** précipite ainsi sous forme d'un solide marron pâle avec un rendement de 90 % (0.89 g).

**RMN  $^1\text{H}$**  (200 MHz, DMSO) :  $\delta(\text{ppm}) = 7.85 - 8.25$  (m, 8H, Ar-H)

**RMN  $^{13}\text{C}$**  (400 MHz) (DMSO) :  $\delta(\text{ppm}) = 155.3$  (C-tet), 141.6, 128.4, 125.5, 124.0

## 2.3 - 9,10-anthracène-ditétrazole

### 2.3.1 - 9,10-dicyanoanthracène (D)<sup>29</sup>



$\text{C}_{16}\text{H}_8\text{N}_2$

$M=228.25 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

Solide jaune

Le cyanure cuivreux (10.37 g, 121.2 mmol ; 6 eq) est ajouté à une suspension de 9,10-dibromoanthracène (6.79 g, 20.2 mmol ; 1 eq) dans 150 mL de DMF sec. Le mélange est porté à reflux pendant 24h sous atmosphère d'azote. Après refroidissement, 100 mL de  $\text{NH}_3$  à 30% sont ajoutés. Le précipité est filtré, extrait avec du  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  à l'aide d'un Soxhlet et après

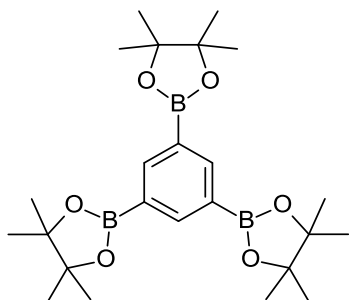
recristallisation dans l'acétate d'éthyle, **D** est obtenu avec 80% de rendement (3.69 g).

**RMN  $^1\text{H}$**  (200 MHz) ( $\text{CDCl}_3$ ) :  $\delta(\text{ppm}) = 7.85$  (dd, 4H,  $\text{H}^5$ ),  $8.53$  (dd, 4H,  $\text{H}^4$ )

**RMN  $^{13}\text{C}$**  (400 MHz) (DMSO) :  $\delta(\text{ppm}) = 132.1(\text{C}3)$ ,  $129.8$  (C2),  $126.2$  (C5),  $115.9$  (C4),  $111.5$  (C1)

## 2.4 - 1,3,5-benzène-tris-tétrazole ( $\text{H}_3\text{btt}$ )

### 2.4.1 - 1,3,5-(4,4,5,5-tetramethyl[1,3,2]dioxoborolane-2-yl)benzène (**G**)<sup>35</sup>



$\text{C}_{24}\text{H}_{39}\text{B}_3\text{O}_6$

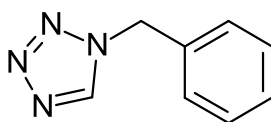
$M = 456 \text{ g.mol}^{-1}$

Solide blanc

Le 1,1'-bis(diphénylphosphino)ferrocène (16.6 mg ; 0.03 mmol ; 0.06 éq) est placé sous agitation pendant 15 minutes avec le chlorure de palladium(II) (5.3mg ; 0.03 mmol ; 0.06 éq) dans 10 mL de DMF préalablement distillé et dégazé. Ensuite, le 1,3,5-tribromobenzène (1.57g, 0.5 mmol ; 1 eq), le bis(pinacolato)dibore (4.75 g ; 1.8 mmol ; 3.6 eq) et l'acétate de potassium (2.94 g, 3 mmol ; 6 eq) sont ajoutés. Le mélange est chauffé à  $90^\circ\text{C}$  sous argon pendant 24h. Le mélange est refroidi, dilué avec de l'eau et extrait au dichlorométhane (3 x 5 mL). Les phases organiques sont combinées, lavées à l'eau (3 x 5 mL) et séchées sur  $\text{MgSO}_4$ . Après évaporation, 0.19 g de **G** sont isolés, pour un rendement de 81%.

**RMN  $^1\text{H}$**  (200 MHz) ( $\text{CDCl}_3$ ) :  $\delta(\text{ppm}) = 8.36$  (s, 3H, Ar-H),  $1.33$  (s, 36H,  $\text{CH}_3$ ).

### 2.4.2 - 1-benzyl-tétrazole (**H**)<sup>38</sup>



$\text{C}_8\text{H}_8\text{N}_4$

$M = 160.18 \text{ g.mol}^{-1}$

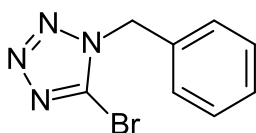
Solide blanc

7 mL d'acide acétique sont placés dans un tricol équipé d'un réfrigérant. La benzylamine (2.08 mL ; 19 mmol ; 1 eq) est ensuite ajoutée goutte-à-goutte et un bain de glace est utilisé pour maintenir le milieu réactionnel au dessous de  $35^\circ\text{C}$ . L'orthoformiate de triéthyle (28.5 mmol ; 4.74 mL ; 1.5 éq) et l'azoture de sodium (24.7 mmol ; 1.6055 g ; 1.3 eq) sont ensuite ajoutés. Le mélange est alors chauffé à  $80^\circ\text{C}$  pendant 17 h. La réaction est suivie par CCM, avec un éluant acétate d'éthyle/méthanol (9/1). Après refroidissement, 10 mL d'eau sont ajoutés et la solution est laissée sous agitation pendant 2h. Le mélange est concentré par évaporation et **H** cristallise sous la forme d'un solide blanc (2.46 g, 81% de rendement).

**RMN  $^1\text{H}$**  (200 MHz) (DMSO) :  $\delta(\text{ppm}) = 9.53$  (s, 1H, Tet-H),  $7.32\text{--}7.41$  (m, 5H, Ar-H),  $5.72$  (s, 2H,  $\text{CH}_2$ ).

**RMN  $^{13}\text{C}$**  (400 MHz) (DMSO) :  $\delta(\text{ppm}) = 144.2$ ,  $135.0$ ,  $129.0$ ,  $128.7$ ,  $128.5$ ,  $50.9$

### 2.4.3 - 5-bromo-1-benzyl-tétrazole (I)<sup>38</sup>



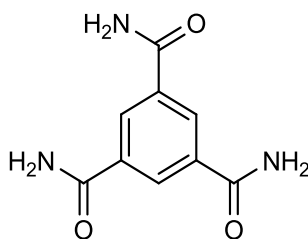
$C_8H_7BrN_4$   
 $M = 239.07 \text{ g.mol}^{-1}$   
 Solide blanc

Dans un bicol de 10 mL, le 1-benzyl-tétrazole **H** (0.80 g ; 5 mmol ; 1 éq) est dilué dans 2.5 mL d'acide acétique, puis la N-bromosuccinimide est ajoutée (1.07 g ; 6 mmol ; 1.2 éq) et le mélange est chauffé à 80°C durant 6h. La réaction est suivie par CCM, avec un éluant acétate d'éthyle/cyclohexane (1/1). Après refroidissement 2.5 mL d'eau sont ajoutés et la solution est agitée pendant 2h, avec un début de cristallisation apparent. 3.6 mL d'eau sont alors ajoutés goutte-à-goutte et **I** cristallise sous la forme de petits cristaux blancs. Le mélange est plongé dans un bain de glace et une croissance de cristaux blancs est observée. Le solide est filtré, lavé à l'eau glacée et 1.08 g sont récupérés, avec 90% de rendement.

**RMN <sup>1</sup>H** (400 MHz) (DMSO) :  $\delta(\text{ppm}) = 7.29\text{--}7.43$  (m, 5H, Ar-H), 5.70 (s, 2H, CH<sub>2</sub>).

**RMN <sup>13</sup>C** (400 MHz) (DMSO) :  $\delta(\text{ppm}) = 134.6$  (C-Br), 133.8, 129.1, 128.7, 128.0, 51.4 (CH<sub>2</sub>)

### 2.4.4 - 1,3,5-tricarbamoylbenzène (K)<sup>41</sup>



$C_9H_9N_3O_3$   
 $M = 207.19 \text{ g.mol}^{-1}$   
 Solide blanc

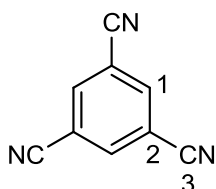
Le trichlorure de 1,3,5-benzènetricarbonyl (29 mmol ; 7.68 g ; 1 éq) est agité avec précaution dans 73 mL d'ammoniaque à 20% à la température d'un bain de glace. Une fois la réaction exothermique terminée, le précipité blanc résultant est laissé sous agitation pendant 2 h à température ambiante. Le solide est ensuite filtré, puis lavé successivement avec de l'éthanol et de l'éther avant d'être séché pendant 16 h à 110°C. 5.75 g du composé **K** sont obtenus, avec un rendement de 96 %.

**IR** (4000-400 cm<sup>-1</sup>) : 3396 (ν<sub>NH</sub> amide), 3186 (ν<sub>CH</sub> aromatique), 1682 (ν<sub>C=O</sub> amide), 1651 (δ<sub>NH</sub> amide), 1629 (ν<sub>NH</sub> amide), 1587 (ν<sub>C=C</sub> aromatique), 1094 (ν<sub>C-C</sub>) et 630 cm<sup>-1</sup>

L'analyse SM haute-résolution n'a pas permis de mesurer l'ion moléculaire :

**SMHR** : calculé pour  $C_9H_{10}N_3O_3$  [M+H]<sup>+</sup>, m/z = 208.0722, trouvé m/z = 165.0664

### 2.4.5 - 1,3,5-tricyanobenzène (L)<sup>30</sup>



$C_6H_3N_3$   
 $M = 153.14 \text{ g.mol}^{-1}$   
 Solide blanc  
 $T_{\text{fus.}} = 250^\circ\text{C}$

Le 1,3,5-tricarbamoylbenzène (5.75 g ; 28 mmol ; 1 eq) est agité dans 50 mL de DMF. Le chlorure de thionyle (9.5 mL ; 131 mmol ; 4.7 eq) est ajouté à la suspension pendant 1 h à 60°C. L'agitation à 60°C est maintenue pendant 6 h, avec dissolution complète du solide. Le mélange est ensuite acidifié avec une solution de HCl 1 N (30 mL) afin de décomposer l'excès de chlorure de thionyle. Un précipité blanc est obtenu, ensuite filtré puis lavé jusqu'à pH neutre. Le solide est séché pendant 14 h à 120°C. 2.32 g du composé **L** sont obtenus avec un rendement de 54%.

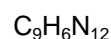
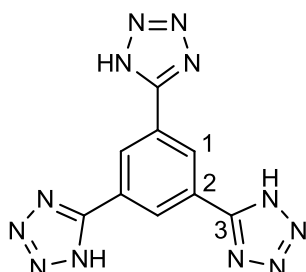
**IR** (4000-400 cm<sup>-1</sup>) : 3081 (ν<sub>=CH</sub> Ar), 2248 (ν<sub>CN</sub> nitrile), 1429, 908, 672 cm<sup>-1</sup>

**RMN <sup>1</sup>H** (400 MHz) (DMSO) : δ(ppm) = 8,81 (s, 3H, H<sup>1</sup>)

**RMN <sup>13</sup>C** (400 MHz) (DMSO) : δ(ppm) = 140,3 (3C, C<sub>1</sub>), 115,8 (3C, C<sub>2</sub>), 114,0 (3C, C<sub>3</sub>)

**SMHR** : calculé pour C<sub>9</sub>H<sub>4</sub>N<sub>3</sub> [M+H]<sup>+</sup>, m/z = 154.0405, trouvé m/z = 154.0400

#### 2.4.6 - 1,3,5-benzène-tristétrazole (M)<sup>30</sup>



$$M = 282.22 \text{ g.mol}^{-1}$$

Solide blanc

$$T_{\text{explosion}} = 282^\circ\text{C}$$

Le 1,3,5-tricyanobenzène **L** (2.28 g ; 15 mmol ; 1 eq), NaN<sub>3</sub> (8.61 g ; 133 mmol ; 3 eq) et le chlorhydrate de triéthylamine (18.20 g, 133 mmol ; 3 eq) sont mis en solution dans 115 mL de toluène et 23 mL de méthanol et portés à reflux pendant 3 jours. La formation d'un solide blanc est observée. Le mélange réactionnel est refroidi à température ambiante, dissout dans 74 mL de NaOH 1 M, puis agité vigoureusement pendant 30 min. La phase aqueuse est acidifiée avec 74 mL de HCl 1 N, jusqu'à ce que la formation de précipité blanc cesse. Le précipité est collecté par filtration, séché à l'air et dissout dans NaOH 1 M. Le mélange est à nouveau acidifié avec HCl 1 N jusqu'à ce que le pH de la solution soit compris entre 1 et 2. Le précipité blanc formé est alors lavé à l'eau pour obtenir 3.77 g du composé **M** avec un rendement de 89%. Le produit explose à 282°C lors de la détermination du point de fusion.

**IR** (4000-400 cm<sup>-1</sup>) : 3323 (ν<sub>NH</sub> tétrazole), 3066 (ν<sub>=CH</sub> Ar), 2303, 1885, 1637 (ν<sub>C=N</sub>), 1430 (ν<sub>C=C</sub> Ar), 1409, 1377, 1321, 1204, 1178, 1118, 1053, 896, 746 cm<sup>-1</sup>

**RMN <sup>1</sup>H** (400 MHz) (DMSO) : δ(ppm) = 8,85 (s, 3H, H<sup>1</sup>)

**RMN <sup>13</sup>C** (400 MHz) (DMSO) : δ(ppm) = 156,3 (3C, C<sub>3</sub>), 128,9 (3C, C<sub>2</sub>), 126,2 (3C, C<sub>1</sub>)

L'analyse SM haute résolution n'a pas permis de mesurer l'ion moléculaire :

**SMHR** : calculé pour C<sub>9</sub>H<sub>7</sub>N<sub>12</sub> [M+H]<sup>+</sup>, m/z = 283.0917, trouvé m/z = 292.1357



### 3 - Synthèse d'architectures hybrides à noyaux poly-tétrazoliques

Les trois molécules organiques synthétisées et décrites précédemment sont impliquées dans la synthèse solvothermale de nouveaux fluorures à architecture originale, en autoclave Parr ou par chauffage microondes. La stratégie expérimentale adoptée est identique à celle menée avec la molécule 5-aminotétrazole (Chapitre 2). Les systèmes en présence de  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$  et  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$  ont été explorés avec différents solvants :  $\text{H}_2\text{O}$ , DMF, MeOH et MeCN. Si la réactivité du 5-aminotétrazole s'est montrée très favorable vis à vis des différents systèmes chimiques étudiés, celle des molécules à multi-noyaux tétrazole s'est avérée moins propice en raison probablement de leur plus faible solubilité dans les solvants. Le Tableau 1 dresse les différents essais effectués en mentionnant le solvant pour ceux qui ont conduit à des résultats positifs.

Tableau 1 : Systèmes chimiques  $\text{HF}_{\text{aq}}$ -ligand-solvant ayant abouti à de nouvelles architectures.

	$\text{Zn}^{2+}$	$\text{Fe}^{3+}$	$\text{Zn}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$	$\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$
$\text{H}_2\text{bdt}$	-	DMF (15)	DMF (13b)	DMF (13a)
$\text{H}_2\text{dbdt}$	$\text{H}_2\text{O}$	-	-	-
$\text{H}_3\text{btt}$	$\text{H}_2\text{O}$ (16, 17)	-	-	-

#### 3.1 - Ligand $\text{H}_2\text{bdt}$

La littérature indique un nombre restreint de PCs avec  $\text{H}_2\text{bdt}$  et uniquement avec un métal de transition 3d :  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$  et  $\text{Cu}^{2+}$ .<sup>43</sup> Parmi ces composés, aucun ne présente d'ions fluorure dans la charpente, ce qui illustre la faible propension de  $\text{H}_2\text{bdt}$  à former des fluorures hybrides de Classe II.

##### 3.1.1 - Conditions de synthèse

L'exploration des différents systèmes ternaires en présence de  $\text{H}_2\text{bdt}$  a fourni trois nouveaux édifices structuraux, tous ont été obtenus dans le DMF après 72 h de chauffage. Les conditions d'obtention de ces phases sont récapitulées sur la Figure 5 et au Tableau 2.

Tableau 2 : Conditions d'obtention des PCs dans les systèmes  $\text{M}^{2+}$  et/ou  $\text{M}^{3+}$ - $\text{HF}_{\text{aq}}$ - $\text{H}_2\text{bdt}$ -DMF.

N°	Formulation	T (°C)	$\text{M}^{2+}/\text{M}^{3+}$	Rapports molaires $\text{M}^{2+/3+}/\text{HF}_{\text{aq}}/\text{H}_2\text{bdt}$
<b>13a</b>	$[\text{Hdma}] \cdot (\text{Fe}^{\text{II}}\text{F}(\text{bdt}))$	155	$\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$	10.8/10.8/21.7/56.7
<b>13b</b>	$[\text{Hdma}] \cdot (\text{Fe}^{\text{II}}_{0.9}\text{Zn}_{0.1}\text{F}(\text{bdt}))$		$\text{Zn}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$	
<b>14</b>	$\text{Fe}^{\text{II}}\text{F}(\text{Hbdt})$	150	$\text{Zn}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$	5/5/45/45
<b>15</b>	$(\text{Fe}^{\text{II}}_2(\text{H}_{0.67}\text{bdt})_3) \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	155	$\text{Fe}^{3+}$	10/33.3/56.7

<sup>43</sup> G. Aromí, L. Barrios, O. Roubeau and P. Gamez, *Coord. Chem. Rev.*, 2011, **255**, 485–546.

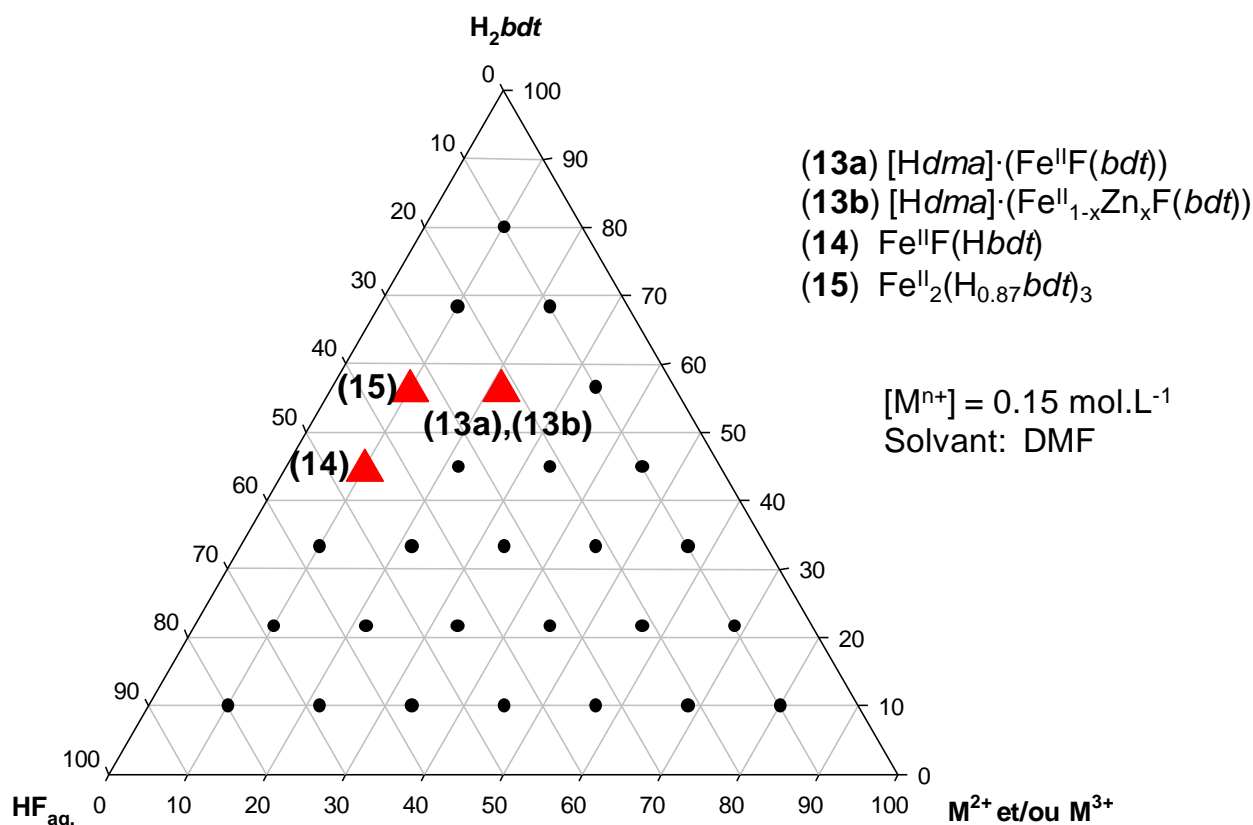


Figure 5 : PCs préparés dans les systèmes  $M^{2+}$  et/ou  $M^{3+}$ - $HF_{aq.}$ - $H_2bdt$ -DMF.

### 3.1.2 - $[Hdma] \cdot (Fe^{II}F(bdt))$ (13a) et $[Hdma] \cdot (Fe^{II}_{0.9}Zn_{0.1}F(bdt))$ (13b)

#### 3.1.2.1 - Déterminations structurales de 13a et 13b

Les phases isostructurales  $[Hdma] \cdot (Fe^{II}F(bdt))$  (**13a**) et  $[Hdma] \cdot (Fe^{II}_{0.9}Zn_{0.1}F(bdt))$  (**13b**), identifiées respectivement dans les systèmes  $FeF_2/FeF_3$ - $HF_{aq.}$ - $H_2bdt$ -DMF et  $ZnF_2/FeF_3$ - $HF_{aq.}$ - $H_2bdt$ -DMF pour un rapport molaire 10.8/10.8/21.7/56, apparaissent sous forme d'aiguilles vertes. Il est important de mentionner que ces composés **13a** et **13b** sont sensibles à l'air et évoluent en quelques jours d'une couleur verte à marron (Figure 6). Etant donné que le composé **13a** présente des ions  $Fe^{2+}$ , il est probable que ce changement soit lié à une oxydation partielle des ions ferreux en ions ferriques. L'analyse par diffraction des rayons X montre une amorphisation du solide.



Figure 6 : Photographies avant (gauche) et après vieillissement à l'air (centre) et cliché MEB de  $[Hdma] \cdot (Fe^{II}F(bdt))$  (**13a**) (droite).

Les structures de  $[Hdma] \cdot (Fe^{II}F(bdt))$  (**13a**) et  $[Hdma] \cdot (Fe^{II}_{0.9}Zn_{0.1}F(bdt))$  (**13b**) ont été déterminées dans le groupe d'espace  $Pnma$ . Les méthodes directes ont permis de localiser aisément les positions des cations métalliques, des atomes de fluor, des atomes d'azote et de carbone des cations  $[Hdma]^+$  et des deux molécules organiques. Pour la troisième molécule organique orientée suivant l'axe  $b$ , les quatre atomes de carbone du cycle benzénique se trouvent désordonnés sur des positions cristallographiques reliées par un miroir. Une contrainte de distance et d'angle entre ces atomes de carbone a été appliquée de façon à assurer la planéité de chacun des deux cycles benzéniques ; l'angle entre les normales aux 2 cycles est alors de  $60^\circ$  environ. La charge du ligand organique a été choisie pour assurer la neutralité de la formulation. Enfin, l'option SQUEEZE (logiciel PLATON) a permis de retirer la contribution des molécules de solvant localisées dans les cavités et d'abaisser les facteurs d'accord  $R_1$  de 0.084 à 0.055 et de 0.105 à 0.08% pour  $[Hdma] \cdot (Fe^{II}F(bdt))$  et  $[Hdma] \cdot (Fe^{II}_{0.9}Zn_{0.1}F(bdt))$ , respectivement. Dans ce dernier, la présence de zinc a été clairement confirmée par analyses EDX et une substitution de Zn sur le site Fe(1) à hauteur de 20% a permis de maintenir les mêmes facteurs d'accord. Il faut noter que les paramètres de déplacement anisotrope de certains atomes de  $[Hdma] \cdot (Fe^{II}_{0.9}Zn_{0.1}F(bdt))$  n'ont pas été affinés. Les paramètres de maille légèrement plus élevés pour la phase au fer seul (**13a**) sont en bon accord avec la différence des rayons ioniques des cations métalliques ( $Zn^{2+}_{[6]} = 0.74 \text{ \AA}$ ,  $Fe^{2+}_{[6,HS]} = 0.78 \text{ \AA}$ ) (Tableau 3 et Tableau 4).

Une optimisation des conditions de synthèse de ces deux composés n'a pas permis d'obtenir les composés **13a** et **13b** monophasés, comme l'atteste la comparaison des diagrammes de diffraction de rayons X, expérimentaux et théorique (Figure 7).

Tableau 3 : Données cristallographiques de  $[Hdma] \cdot (Fe^{II}F(bdt))$  (**13a**) et  $[Hdma] \cdot (Fe^{II}_{0.9}Zn_{0.1}F(bdt))$  (**13b**).

N°	13a	13b
Formule brute	$FeFN_9C_{10}H_{12}$	$Zn_{0.1}Fe_{0.9}FN_9C_{10}H_{12}$
Masse molaire ( $g \cdot mol^{-1}$ )	333.11	334.07
Système, groupe d'espace	Orthorhombique, $Pnma$	
$a$ (Å), $b$ (Å), $c$ (Å)	11.7202(4), 27.1608(8), 25.5594(6)	11.64(2), 27.04(3), 25.50(3)
Volume ( $\text{\AA}^3$ ), $Z$	8136.3(4), 16	8027(18), 16
$\rho_{calc.}$ ( $g \cdot cm^{-3}$ )	1.085	1.102
$\mu$ ( $mm^{-1}$ )	0.755	0.813
Température (K)	296 K	
Taille du cristal (mm)	0.04x0.08x0.24	0.04x0.06x0.31
Longueur d'onde (Å)	MoK $_{\alpha}$ , 0.71073	
$\theta$ ( $^\circ$ )	1.59 – 28.31	1.51 – 20.94
Domaine des indices $hkl$	$-9 \leq h \leq 15$	$-9 \leq h \leq 11$
	$-36 \leq k \leq 36$	$-27 \leq k \leq 26$
	$-22 \leq l \leq 34$	$-25 \leq l \leq 25$
Réflexions mesurées, uniques	10283, 5344	4351, 1533
Paramètres affinés	401	356
$R_1$ , $wR_2$ , Facteur de qualité de l'affin.	0.0546/0.1503/0.979	0.0801/0.1853/0.859
$\Delta\rho_{min}/\Delta\rho_{max}$ ( $e \cdot \text{\AA}^{-3}$ )	-0.709/0.128	-0.691/0.467

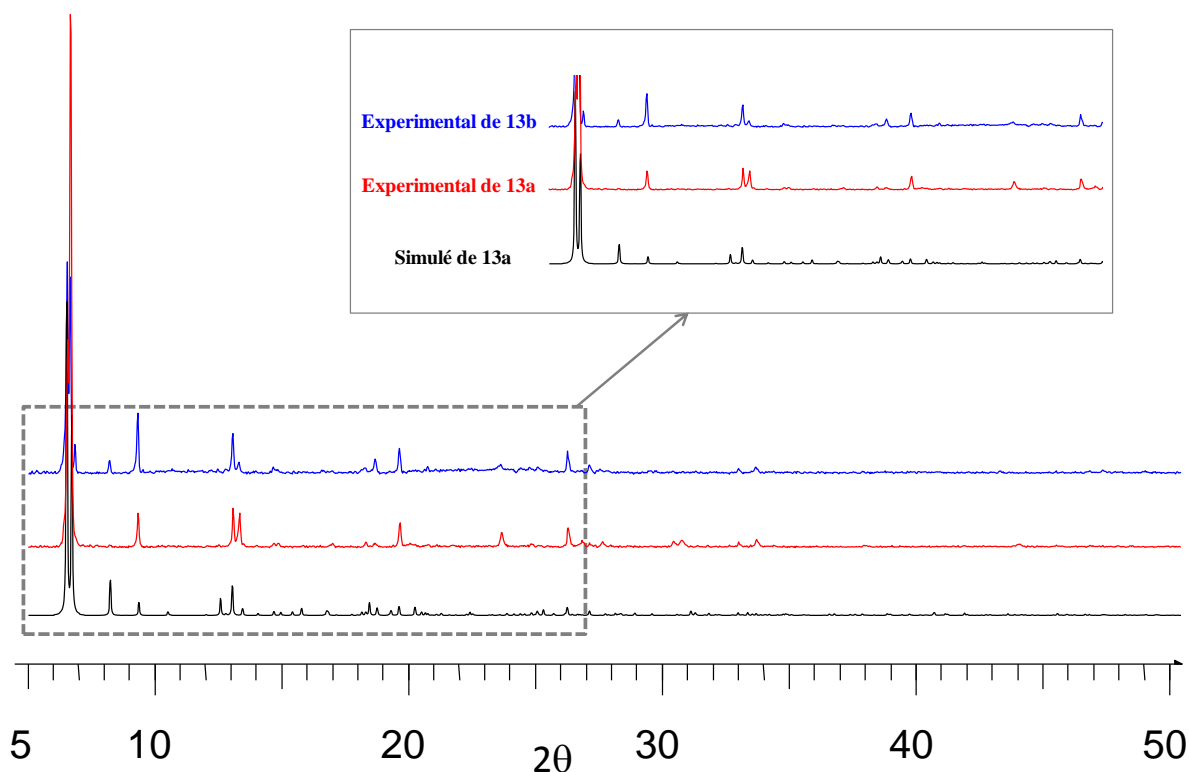


Figure 7 : Diagrammes de diffraction de rayons X sur poudre expérimentaux de  $[Hdma] \cdot (Fe^{II}F(bdt))$  (**13a**) et  $[Hdma] \cdot (Fe^{II}_{0.9}Zn_{0.1}F(bdt))$  (**13b**) et théorique de **13a**.

Tableau 4 : Distances interatomiques (Å) et calculs de valence de  $[Hdma] \cdot (Fe^{II}F(bdt))$  (**13a**) et  $[Hdma] \cdot (Fe^{II}_{0.9}Zn_{0.1}F(bdt))$  (**13b**).

i-j	n	dij	sij	$\Sigma sij$ (Fe/Zn)	i-j	N	Dij	sij	$\Sigma sij$ (Fe/Zn)
$[Hdma] \cdot (FeF(bdt))$ ( <b>13a</b> )					$[Hdma] \cdot (Fe^{II}_{0.9}Zn_{0.1}F(bdt))$ ( <b>13b</b> )				
Fe(1)-F(1)	1	1.999(2)	0.538	2.10	Fe(1)/Zn(1)-F(1)	0.8/0.2	1.983(7)	0.40	2.17
Fe(1)-F(2)	1	1.998(2)	0.538		Fe(1)/Zn(1)-F(2)	0.8/0.2	1.986(8)	0.40	
Fe(1)-N(1)	1	2.129(3)	0.378		Fe(1)/Zn(1)-N(1)	0.8/0.2	2.10(1)	0.41	
Fe(1)-N(6)	1	2.183(2)	0.327		Fe(1)/Zn(1)-N(6)	0.8/0.2	2.19(1)	0.32	
Fe(1)-N(10)	1	2.207(3)	0.306		Fe(1)/Zn(1)-N(10)	0.8/0.2	2.19(1)	0.32	
Fe(1)-N(14)	1	2.208(3)	0.305		Fe(1)/Zn(1)-N(14)	0.8/0.2	2.20(1)	0.32	
Fe(2)-F(1)	1	1.984(2)	0.560	1.91	Fe(2)-F(1)	1	1.974(7)	0.42	1.95
Fe(2)-F(2)	1	2.003(2)	0.531		Fe(2)-F(2)	1	2.006(7)	0.38	
Fe(2)-N(5)	1	2.307(3)	0.234		Fe(2)-N(5)	1	2.30(1)	0.24	
Fe(2)-N(7)	1	2.269(3)	0.259		Fe(2)-N(7)	1	2.252(1)	0.27	
Fe(2)-N(9)	1	2.197(2)	0.315		Fe(2)-N(9)	1	2.19(1)	0.32	
Fe(2)-N(13)	1	2.195(2)	0.316		Fe(2)-N(13)	1	2.19(1)	0.32	

### 3.1.2.2 - Description structurale de $[Hdma] \cdot (Fe^{II}F(bdt))$ (**13a**) et $[Hdma] \cdot (Fe^{II}_{0.9}Zn_{0.1}F(bdt))$ (**13b**)

Pour des raisons de clarté, la structure de  $[Hdma] \cdot (M^{II}F(bdt))$  ( $M = Fe$  (**13a**) et  $Fe/Zn$  (**13b**)) est discutée uniquement à partir de la phase au fer  $[Hdma] \cdot (Fe^{II}F(bdt))$  (**13a**). La structure est décrite à partir de chaînes inorganiques  $trans \infty [FeN_4F_2]$  construites par la mise en commun de deux atomes de fluor opposés F(1) et F(2) d'octaèdres  $Fe^{II}N_4F_2$  (Figure 8 bas). Ces chaînes, originales, se développent selon  $a$  et sont ensuite connectées par les ligands anioniques  $(bdt)^{2-}$  dans les directions  $b$  (Figure 8 haut) et  $[201]$  ou  $[20-1]$  (Figure 8 bas). Cette association conduit à un réseau tridimensionnel dans lequel apparaissent des tunnels à section carrée d'environ 10 Å de

côté qui se propagent selon  $a$  (Figure 8 haut). Des cations  $[Hdma]^+$  sont insérés dans les tunnels pour contrebalancer la charge du réseau anionique ; ils sont proches des ions fluorure auxquels ils sont liés par liaisons hydrogène. La porosité de ce matériau, calculée à l'aide du logiciel PLATON, est estimée à 39%.

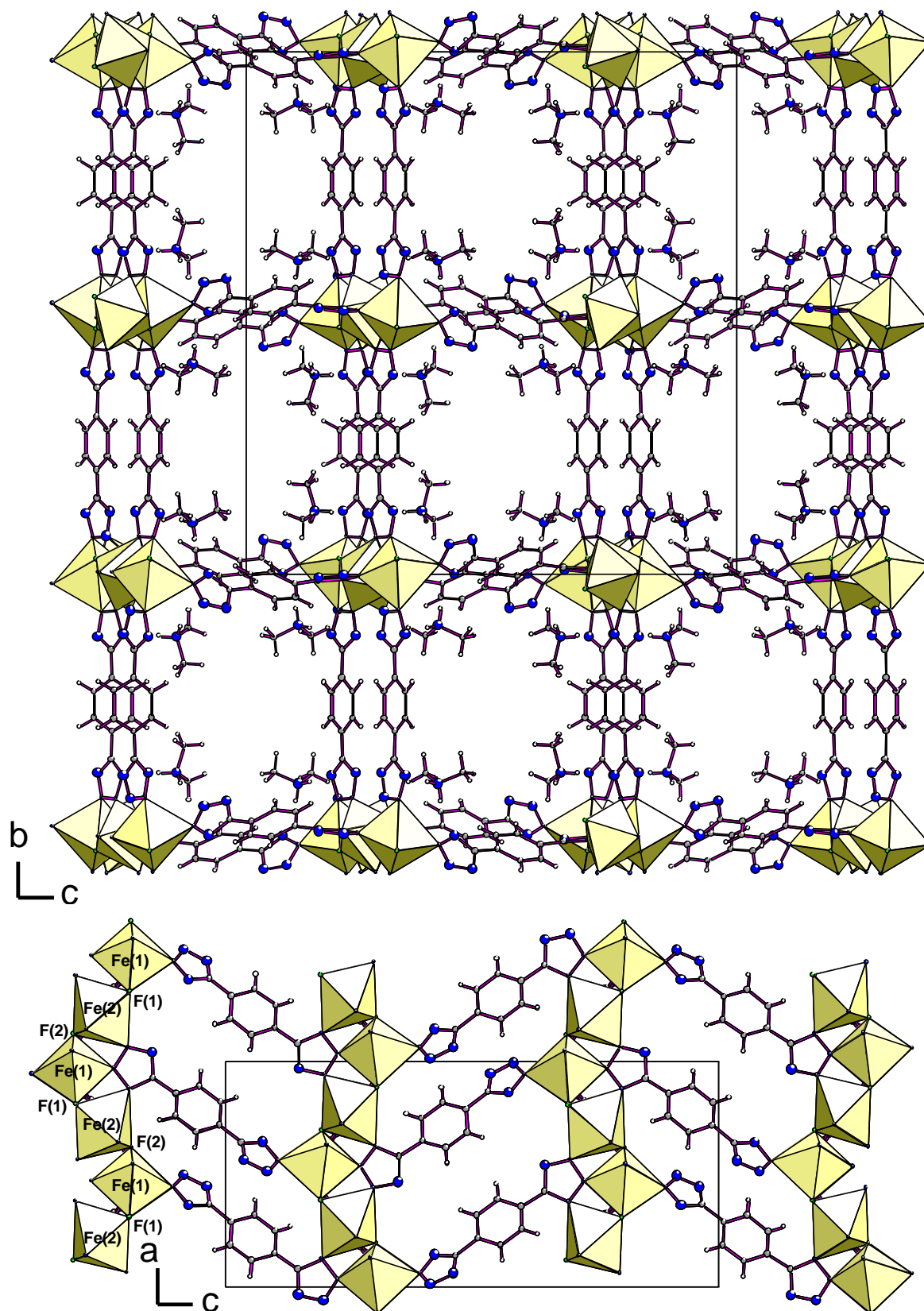


Figure 8 : Projections selon  $[100]$  (haut) et  $[010]$  (bas) de la structure de  $[Hdma] \cdot (Fe^{II}F(bdt))$  (**13a**).

Les modes de liaison des ligands organiques (*bdt*)<sup>2-</sup> diffèrent selon la direction cristallographique considérée. Les ligands notés (*bdt*)<sup>②</sup> et (*bdt*)<sup>③</sup> (Figure 9), orientés selon *b*, adoptent un seul mode de connexion pour les deux noyaux tétrazole, noté ( $\mu_{2,3}$ ), tandis que le ligand (*bdt*)<sup>①</sup>, orienté selon [201] ou [20-1], adopte deux modes de liaison au sein d'un même ligand, ( $\mu_2$ - $\mu_{1,2,3}$ ) (Figure 9). Le ligand (*bdt*)<sup>②</sup> adopte une configuration quasi-planaire alors que les cycles tétrazole subissent des rotations par rapport au cycle benzénique dans (*bdt*)<sup>①</sup> et (*bdt*)<sup>③</sup> ; ces rotations sont contraires dans (*bdt*)<sup>①</sup> à l'opposé des rotations dans (*bdt*)<sup>③</sup> où les deux noyaux tétrazole sont parallèles (Tableau 5). Des rotations analogues mais avec des angles différents sont rencontrées dans le composé **15** (cf. paragraphe 3.1.4) et dans les structures à base du même ligand ; quelques exemples issus des références<sup>44,45</sup> sont cités au Tableau 5.

Le mode de liaison  $\mu_{1,2,3}$  avec 3 cations métalliques différents induit un fort basculement des octaèdres par rapport à l'axe *a*. Les angles Fe(1)-F(1)-Fe(2) (113.6°) et Fe(1)-F(2)-Fe(2) (113.7°), quasiment égaux, sont peu ouverts en raison des distances N-N imposées par le cycle tétrazole. L'angle M-M-M (Fe(2)-Fe(1)-Fe(2)) corrélé au mode  $\mu_{1,2,3}$  est peu ouvert également, 122.7°, comme ceci a déjà été observé dans deux chlorures, (Cd<sub>5</sub>(*bdt*)<sub>2</sub>Cl<sub>6</sub>)·2CH<sub>3</sub>OH<sup>46</sup> (107.3°) et (Mn<sub>2</sub>(*bdt*)Cl<sub>2</sub>(DMF)<sub>2</sub>)·1.5MeOH·H<sub>2</sub>O<sup>45</sup> (111.9°), et un fluorure (Co<sub>5</sub>F<sub>2</sub>(*dbdt*)<sub>4</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>)·2H<sub>2</sub>O<sup>45</sup> (114.2°). Lorsque le mode de liaison est  $\mu_{2,3}$  avec 2 cations métalliques, l'angle Fe(1)-Fe(2)-Fe(1) est très ouvert et proche de 180° (172.9°).

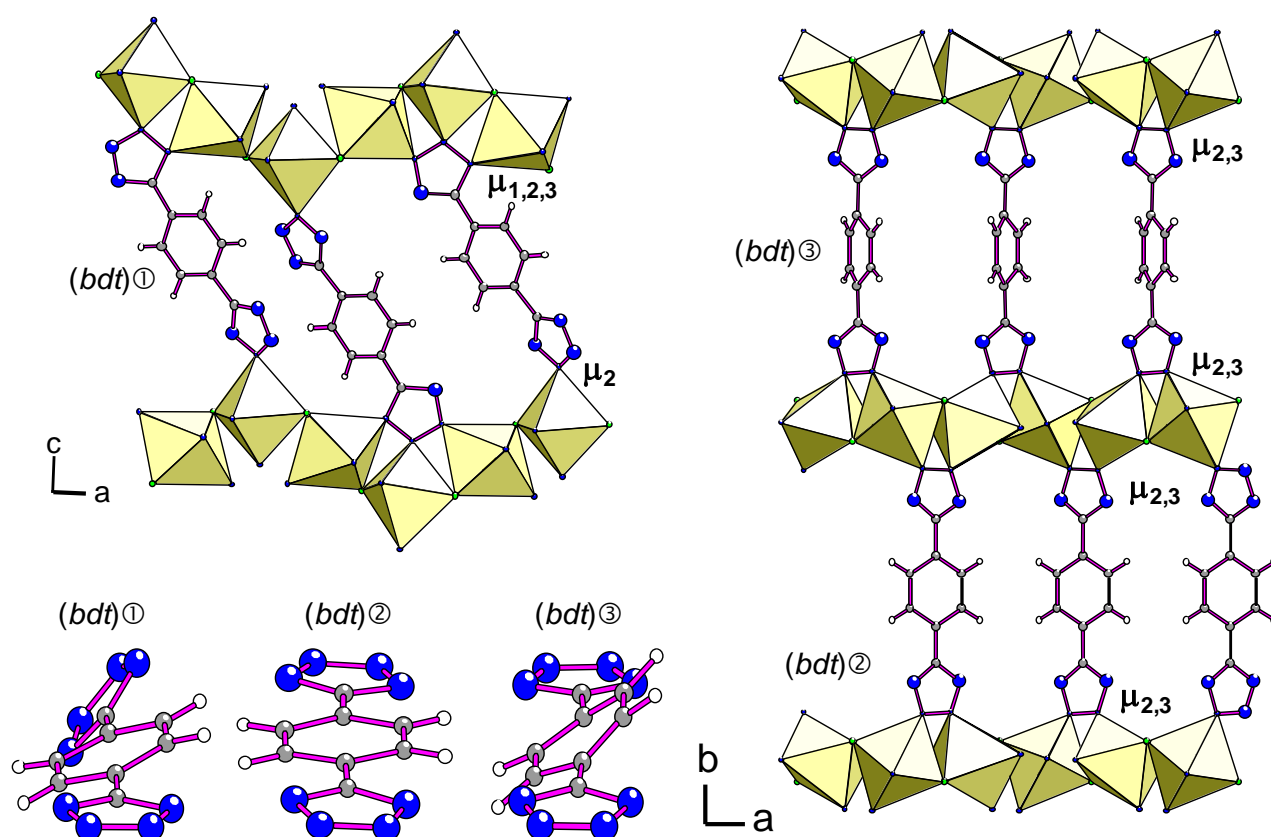


Figure 9 : Modes de liaison des ligands tétrazoliques dans [Hdma]·(Fe<sup>II</sup>F(*bdt*)) (**13a**).

<sup>44</sup>W. Ouellette, K. Darling, A. Prosvirin, K. Whitenack, K. R. Dunbar and J. Zubieta, *Dalt. Trans.*, 2011, **40**, 12288–12300.

<sup>45</sup>M. Dincă, A.F Yu and J. R. Long, *J. Am. Chem. Soc.*, 2006, **128**, 8904–8913.

<sup>46</sup>D. Zhong, X.-L. Feng and T.-B. Lu, *CrystEngComm*, 2011, **13**, 2201–2203.



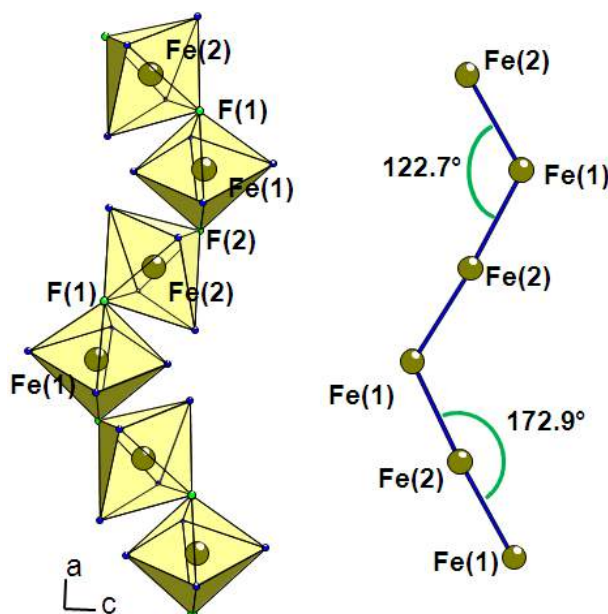


Figure 10 : Vue de la chaîne  $\text{trans } \infty(\text{FeFN}_4)$  dans  $[\text{Hdma}] \cdot (\text{Fe}^{\text{II}}\text{F}(\text{bdt}))$  (**13a**) (droite).

Tableau 5 : Angles de torsion entre les cycles d'un ligand bdt (°).

	Angle (°)	tétrazole-benzène	tétrazole-benzène	tétrazole-tétrazole
<b>13a</b>	(bdt) ①	N(2)-C(1)-C(2)-C(7) 18.5	C(6)-C(5)-C(8)-N(8) 32.7	N(8)-C(8)-C(1)-N(1) 50.3
	(bdt) ②	N(12)-C(9)-C(10)-C(12) 4.4	C(12)-C(10)-C(9)-N(12) 4.5	N(12)-C(9)-C(9)-N(12) 0.0
	(bdt) ③	N(16)-C(13)-C(14)-C(18) 40.6	C(18)-C(14)-C(13)-N(16) 40.6	N(16)-C(13)-C(13)-N(16) 0.0
<b>15</b>	bdt	N(4)-C(4)-C(3)-C(2) 29.2	C(1)-C(3)-C(4)-N(1) 31.2	N(4)-C(4)-C(4)-N(1) 0.0
44	$\text{Co}_4(\text{OH})_2(\text{SO}_4)(\text{bdt})_2(\text{H}_2\text{O})_4$	N(8)-C(8)-C(7)-C(5) 78.2	N(4)-C(1)-C(2)-C(3) 7.1	N(8)-C(8)-C(1)-N(4) 70.7
44	$\text{Zn}(\text{bdt})$	N(8)-C(8)-C(7)-C(6) 28.3	N(4)-C(1)-C(2)-C(4) 27.7	N(8)-C(8)-C(1)-N(4) 56.2
45	$(\text{Mn}_2(\text{bdt})\text{Cl}_2(\text{DMF})_2)$	N(1)-C(1)-C(2)-C(3) 30.9	N(4)-C(1)-C(2)-C(4) 30.4	N(1)-C(1)-C(1)-N(4) 2.6
45	$\text{Mn}_3(\text{bdt})_2\text{Cl}_2(\text{DEF})_6$	N(4)-C(1)-C(2)-C(3) 35.0	N(1)-C(1)-C(2)-C(4) 32.0	N(1)-C(1)-C(1)-N(4) 1.8

### 3.1.2.3 - Spectrométrie $^{57}\text{Fe}$ Mössbauer de $[\text{Hdma}] \cdot (\text{Fe}^{\text{II}}\text{F}(\text{bdt}))$ (**13a**)

Les spectres Mössbauer de  $[\text{Hdma}] \cdot (\text{Fe}^{\text{II}}\text{F}(\text{bdt}))$  ont été enregistrés à 300 K et 77 K. A 300 K deux raies très fines sont observées (Figure 11).

A 300 K, la modélisation de la structure hyperfine a été obtenue à l'aide de deux contributions en bon accord avec la présence de deux sites cristallographiques de fer. L'attribution de la légère asymétrie des raies à un effet de texture a été validée par la rotation de l'échantillon à l'angle magique ( $54.7^\circ$ ) par rapport à la direction du rayonnement  $\gamma$ . Les valeurs des deux déplacements isomériques, égales à  $1.10 \text{ mm.s}^{-1}$ , concordent parfaitement avec la présence de cations  $\text{Fe}^{2+}$  en configuration haut spin (HS) (Tableau 6). A 77 K, aucune structure magnétique ordonnée n'apparaît et la structure hyperfine peut être affinée comme à température ambiante

avec deux contributions équivalentes (Figure 11 haut droite). Comme indiqué au paragraphe 3.1.2.1,  $[Hdma] \cdot (Fe^{II}F(bdt))$  est sensible à l'atmosphère ambiante avec un changement de couleur attribué à une oxydation partielle des ions ferreux en ions ferriques. Le spectre Mössbauer enregistré à 300 K après vieillissement à l'air de l'échantillon corrobore cette hypothèse d'oxydation des cations  $Fe^{2+}$ . Une troisième contribution, dont les paramètres s'accordent avec la présence de  $Fe^{3+}$  (Tableau 6), est nécessaire pour reproduire la structure hyperfine.

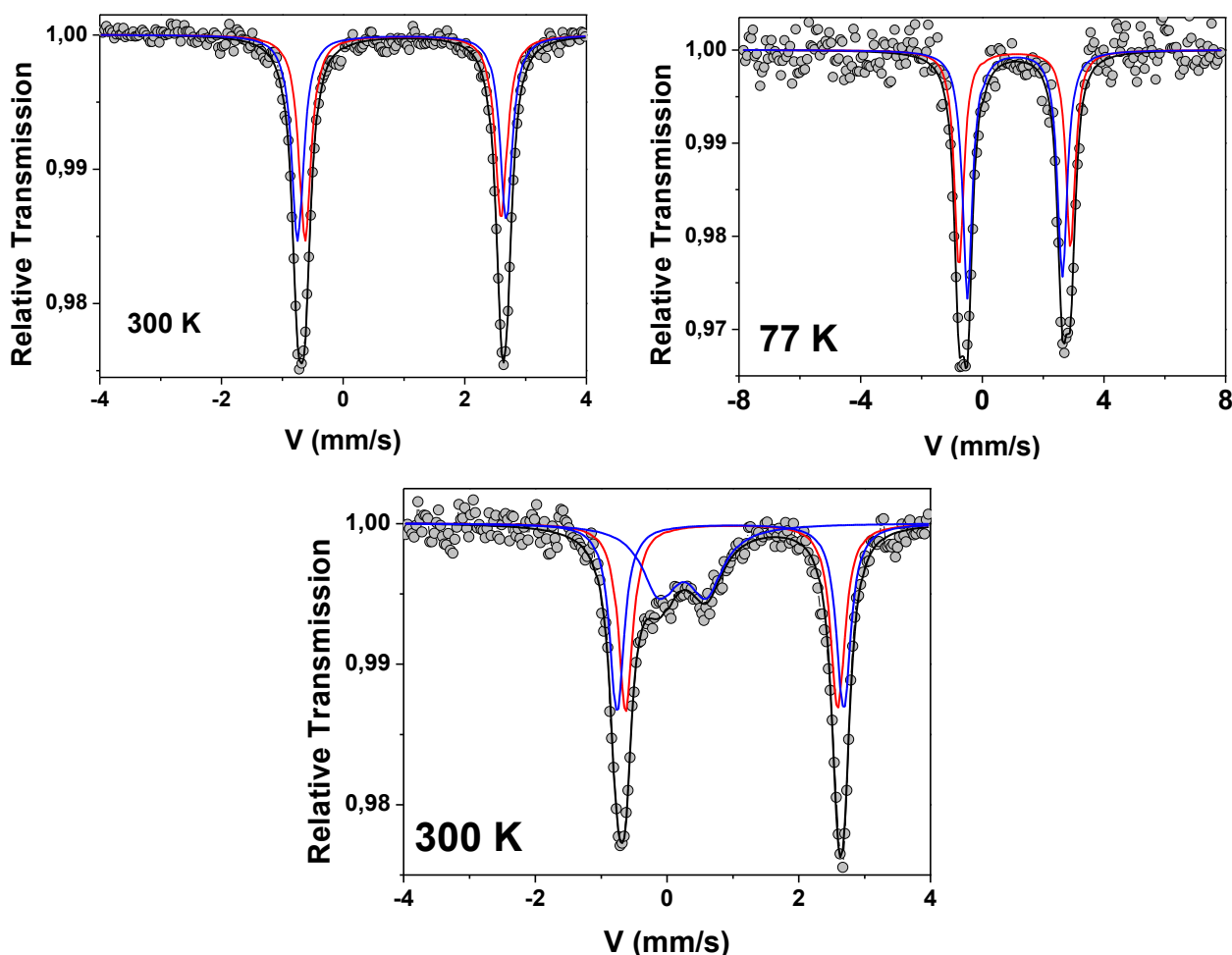


Figure 11 : Spectres  $^{57}Fe$  Mössbauer de  $[Hdma] \cdot (Fe^{II}F(bdt))$  (**13a**) enregistrés à 300 K avant et après vieillissement à l'air ambiant (haut gauche et bas) et à 77 K (haut droite).

Tableau 6 : Paramètres hyperfins de  $[Hdma] \cdot (Fe^{II}F(bdt))$  (**13a**) à 300 K, avant et après vieillissement à l'air ambiant, et 77 K.

Attribution	300K				77K			
	$\delta$ (mm/s) $\pm 0.02$	$\Gamma$ (mm/s) $\pm 0.02$	$\Delta$ (mm/s) $\pm 0.05$	% $\pm 2$	$\delta$ (mm/s) $\pm 0.02$	$\Gamma$ (mm/s) $\pm 0.02$	$\Delta$ (mm/s) $\pm 0.05$	% $\pm 2$
$Fe^{2+}$ (HS)	1.10	0.24	3.19	50	1.21	0.39	3.61	50
$Fe^{2+}$ (HS)	1.10	0.23	3.40	50	1.21	0.39	3.06	50
300 K après vieillissement								
$Fe^{2+}$ (HS)	1.10	0.0.26	3.19	35				
$Fe^{2+}$ (HS)	1.08	0.26	3.41	35				
$Fe^{3+}$	0.36	0.62	0.68	30				

$\delta$  : déplacement isomérique ;  $\Gamma$  : largeur à mi-hauteur ;  $\Delta$  : séparation quadripolaire



### 3.1.2.4 - Comportement thermique de **13a**

Par manque de matériau, la thermodiffraction n'a pas pu être réalisée et seule l'analyse thermogravimétrique sous air a permis de caractériser le comportement thermique de  $[\text{Hdma}] \cdot (\text{Fe}^{\text{II}}\text{F}(\text{bdt}))$ . Le thermogramme montre deux pertes de masse (Figure 12). La première perte, de 11.4%, débute dès la température ambiante et s'étale jusqu'à 100°C environ ; elle est attribuée au départ du solvant présent au sein des cavités. En considérant qu'il s'agit du solvant de synthèse, le DMF, la perte observée conduit à une estimation de 0.6 molécule de DMF par unité formulaire (théo.: 11.6%). A partir de 120°C, la structure s'effondre avec une élimination des entités organiques et de HF (%théo./exp. : 67.2/68.7). A 900°C, le résidu est constitué d'hématite  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ .

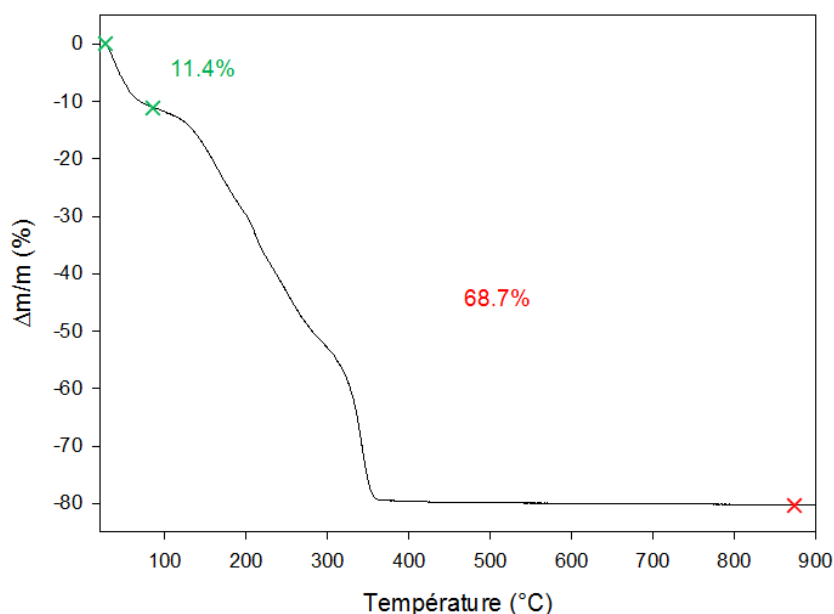


Figure 12 : Analyse thermogravimétrique de  $[\text{Hdma}] \cdot (\text{FeF}(\text{bdt}))$  (**13a**) sous air.

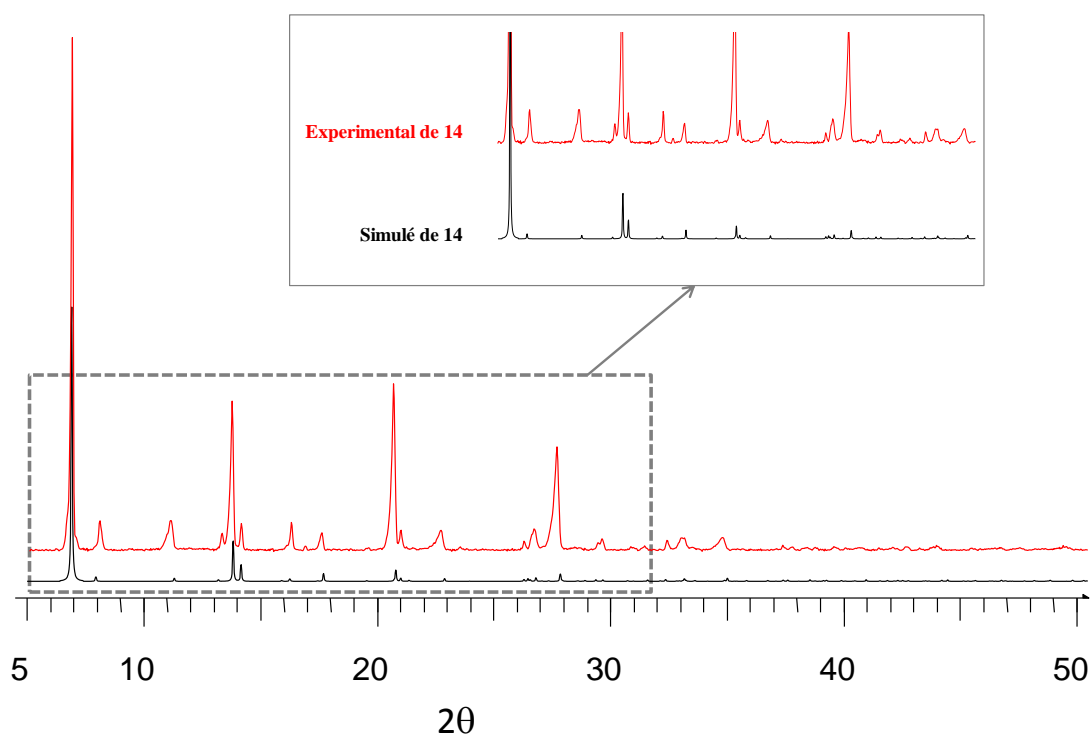
### 3.1.3 - $\text{Fe}^{\text{II}}\text{F}(\text{Hbdt})$ (**14**)

#### 3.1.3.1 - Détermination structurale de $\text{Fe}^{\text{II}}\text{F}(\text{Hbdt})$ (**14**)

$\text{Fe}^{\text{II}}\text{F}(\text{Hbdt})$ , mis en évidence lors de l'exploration du système  $\text{ZnF}_2/\text{FeF}_3\text{-HF}_{\text{aq.}}\text{-H}_2\text{bdt-DMF}$ , est obtenu pour des rapports molaires 5/5/45/45. Cette phase cristallise sous forme d'aiguilles vert clair. La détermination structurale dans le groupe d'espace *Imma*, a mené à un facteur d'accord  $R_1$  de 0.064. Le retrait des molécules de solvant (DMF) à l'aide de l'option SQUEEZE a finalisé l'affinement avec  $R_1$  égal à 0.049. Compte tenu de la présence des deux cations métalliques ( $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ) dans le mélange initial, une analyse EDX au MEB a été réalisée et a permis d'écarter la présence de zinc. Le degré d'oxydation +II du fer a été identifié en considérant les distances interatomiques, comparées à la somme des rayons ioniques, ainsi que les calculs de valence (Tableau 8). La formulation  $\text{Fe}^{\text{II}}\text{F}(\text{Hbdt})$ , dans laquelle la molécule organique est mono-déprotonée, est proposée.

Tableau 7 : Données cristallographiques de  $\text{Fe}^{\text{II}}\text{F}(\text{Hbdt})$  (**14**) à 150 K.

Formule brute	$\text{FeFN}_8\text{C}_8\text{H}_5$
Masse molaire ( $\text{g.mol}^{-1}$ )	288.03
Système, groupe d'espace	Orthorhombique, $Imma$
$a$ (Å), $b$ (Å), $c$ (Å)	22.365(2), 6.7986(4), 15.335(1)
Volume (Å <sup>3</sup> ), $Z$	2331.6(3), 4
$\rho_{\text{calc.}}$ ( $\text{g.cm}^{-3}$ )	0.821
$\mu$ ( $\text{mm}^{-1}$ )	0.651
Température (K)	150 K
Taille du cristal (mm)	0.05x0.09x0.50
Longueur d'onde (Å)	$\text{MoK}_\alpha$ , 0.71073
$\theta$ (°)	1.61–30.58
Domaine des indices $hkl$	$-31 \leq h \leq 32$ , $-8 \leq k \leq 9$ , $-21 \leq l \leq 21$
Réflexions mesurées, uniques	1968, 1522
Paramètres affinés	48
$R_1$ , $wR_2$ , Facteur de qualité de l'affinement	0.0486/0.1561/1.186
$\Delta\rho_{\text{min}}/\Delta\rho_{\text{max}}$ ( $\text{e.Å}^{-3}$ )	-0.562, 0.730

Figure 13 : Diagrammes de diffraction de rayons X sur poudre de  $\text{Fe}^{\text{II}}\text{F}(\text{Hbdt})$  (**14**) expérimental (rouge) et simulé (noir).Tableau 8 : Distances interatomiques et calculs de valence de  $\text{Fe}^{\text{II}}\text{F}(\text{Hbdt})$  (**14**).

i-j	n	$d_{ij}$	$s_{ij}$	$\Sigma s_{ij}$ (Fe)
Fe(1)-F(1)	2	2.030(2)	0.33	2.03
Fe(1)-N(1)	4	2.181(2)	0.33	
N(1)-N(1)		1.320(3)		
N(1)-N(2)		1.335(2)		
C(1)-N(2)		1.332(2)		
C(1)-N(2)		1.332(2)		
C(1)-C(2)		1.481(4)		
C(2)-C(3)		1.378(3)		
C(3)-C(3)		1.383(5)		

En dépit d'un nombre important de synthèses pour tenter d'élaborer ce composé de façon reproductible (Figure 13), une masse trop faible n'a pas permis une caractérisation plus complète du matériau par analyse thermique et par spectroscopie Mössbauer. Le domaine de cristallisation de  $\text{Fe}^{\text{II}}\text{F}(\text{Hbdt})$  très restreint est sans doute à l'origine des difficultés de synthèse.

### 3.1.3.2 - Description structurale de $\text{Fe}^{\text{II}}\text{F}(\text{Hbdt})$ (**14**)

Si la structure de  $\text{Fe}^{\text{II}}\text{F}(\text{Hbdt})$  (**14**) peut se décrire de façon similaire à celle de  $[\text{Hdma}] \cdot (\text{FeF}(\text{bdt}))$  (**13a**) à l'aide de chaînes inorganiques *trans*  $\infty[\text{FeFN}_4]$  connectées par des molécules organiques déprotonées, elles présentent des différences marquées qui conduisent à une topologie différente. Les chaînes  $\infty[\text{FeFN}_4]$  alignées selon *b* se différencient nettement de celles du composé **13a** par une orientation différente des octaèdres  $\text{FeF}_2\text{N}_4$  qui conduit à un seul type d'angles  $\text{Fe}(1)\text{--F}(1)\text{--Fe}(1)$  de  $117.1^\circ$  et  $\text{Fe}(1)\text{--Fe}(1)\text{--Fe}(1)$  de  $180^\circ$  ( $122.7^\circ$  et  $172.9^\circ$  pour **13a**) (Figure 14 droite pour **14** et Figure 10 pour **13a**).

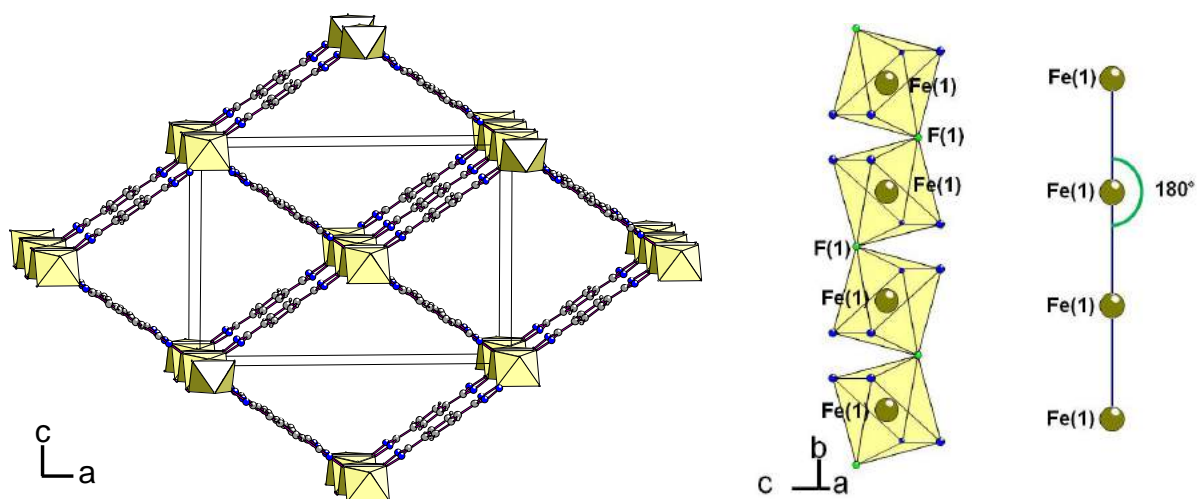


Figure 14 : Vue en perspective de la structure de  $\text{Fe}^{\text{II}}\text{F}(\text{Hbdt})$  (**14**) (gauche) et de la chaîne *trans*  $\infty[\text{FeFN}_4]$  (droite).

Un seul mode de liaison des atomes d'azote des noyaux tétrazole, de type  $(\mu_{2,3}\text{--}\mu_{2,3})$ , existe dans les directions  $[101]$  et  $[-101]$  et confère une certaine régularité aux chaînes inorganiques (Figure 15) contrairement à celles de la structure de  $[\text{Hdma}] \cdot (\text{FeF}(\text{Hbdt}))$  (**13a**). La neutralité de la formulation est assurée par des molécules organiques mono-déprotonées  $(\text{Hbdt})^-$  positionnées dans les plans  $(101)$  et  $(10\text{--}1)$ . Cet arrangement inorganique-organique entraîne l'existence de tunnels selon *b* de section losange d'environ  $13.6 \text{ \AA}$  de côté. La porosité estimée du réseau est de 61%, calculée à l'aide du logiciel PLATON. L'architecture de ce fluorure n'est pas originale puisque la même topologie a été découverte pour la première fois dans le matériau MIL-53 dont la structure et les propriétés sont décrites dans le premier chapitre (Tableau 9).<sup>47,48</sup> Deux autres composés de topologie identique, cristallisant dans le même groupe *Imma*, avec le ligand anionique  $(\text{Hbdt})^-$  et

<sup>47</sup>C. Serre, F. Millange, C. Thouvenot, M. Nogue and D. Loue, *J. Am. Chem. Soc.*, 2002, **124**, 13519–13526.

<sup>48</sup>P. Horcajada, C. Serre, G. Maurin, N. A. Ramsahye, F. Balas, M. Sebban and F. Taulelle, *J. Am. Chem. Soc.*, 2008, **130**, 6774–6780.

(*bdt*)<sup>2-</sup> sont répertoriés.<sup>45,46</sup> Cependant, FeF(*Hbdt*) est à ce jour le premier MOF de type MAF qui présente un réseau fluoré. Par contre, il est à noter qu'il existe un fluorure AlF(*bdc*) avec le ligand benzenedicarboxylate (*bdc*).<sup>49</sup>

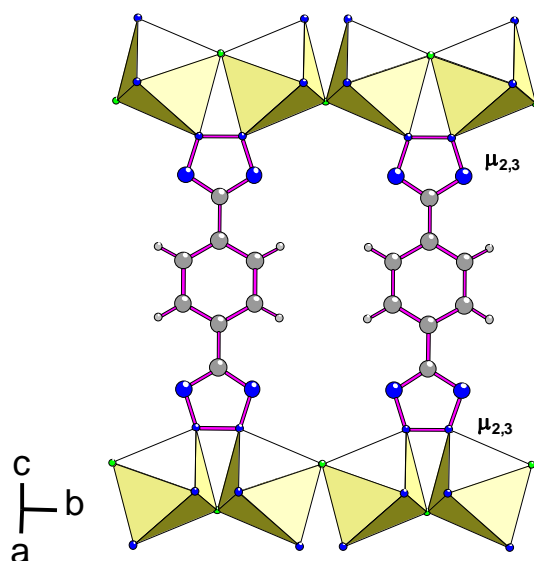


Figure 15 : Mode de liaison rencontré dans la structure de  $Fe^II F(Hbdt)$  (**14**).

*Tableau 9 : Comparaison des paramètres de maille de structures de topologie MIL-53.*

	Fe <sup>II</sup> F(H <i>bdt</i> ) (14)	CdCl(H <i>bdt</i> ) <sup>46</sup>	Cu(DMF)( <i>bdt</i> ) <sup>46</sup>	MIL-53(Cr) <i>ht</i> <sup>50</sup> Cr(OH)( <i>bdc</i> )	AlF( <i>bdc</i> ) <sup>49</sup>	MIL-53(Fe) <i>ht</i> <sup>50</sup>
Système	Orthorhombique					monoclinique
Groupe d'espace	<i>Imma</i>					<i>C2/c</i>
a (Å)	22.365(2)	23.253(6)	22.340(4)	6.812(1)	6.5502(7)	21.2683(3)
b (Å)	6.7986(4)	7.611(2)	7.079(1)	16.733(1)	16.250(4)	6.7589(2)
c (Å)	15.335(1)	14.573(4)	13.644(3)	13.038(1)	13.378(2)	6.8838(2)
β(°)	-	-	-	-		114.625(2)
V (Å <sup>3</sup> )	2331.6	2579.1	2157.6	1481.3	1424.1	899.6

ht : notation des MIL après chauffage à haute température pour vider les cavités

Afin d'obtenir des quantités notables et de bonne pureté des composés précédemment décrits, **13a** et **14**, le système  $\text{FeF}_3\text{-HF}_{\text{aq.}}\text{-H}_2\text{bdt-DMF}$  a été exploré plus largement en autoclave Parr. Cependant, les synthèses n'ont pas abouti aux phases espérées mais à un nouveau composé, cristallisant sur un domaine très restreint du diagramme ternaire, de formulation  $(\text{Fe}_2(\text{H}_{0.67}\text{bdt})_3) \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (**15**).

### 3.1.4 - $(\text{Fe}^{\text{II}}_2(\text{H}_{0.67}\text{bdt})_3) \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (15)

#### 3.1.4.1 - Détermination structurale de $(\text{Fe}^{\text{II}}_2(\text{H}_{0.67}\text{bdt})_3) \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (15)

(Fe<sup>II</sup><sub>2</sub>(H<sub>0.67</sub>*bdt*)<sub>3</sub>)·6H<sub>2</sub>O est préparé par réaction solvothermale à 155°C pendant 72 h à partir d'un mélange de FeF<sub>3</sub>, HF<sub>4</sub>%, H<sub>2</sub>*bdt* et DMF pour des rapports molaires 10/33.3/56.7. Les cristaux de cette phase se présentent sous forme de bâtonnets rouge agglomérés (Figure 16).

<sup>49</sup> L. Liu, X. Wang and A.J. Jacobson, *Dalton Trans.*, 2010, **39**, 1722-1725.

<sup>50</sup> F. Millange, C. Serre and G. Férey, *Chem. Commun.*, 2002, 822–823.

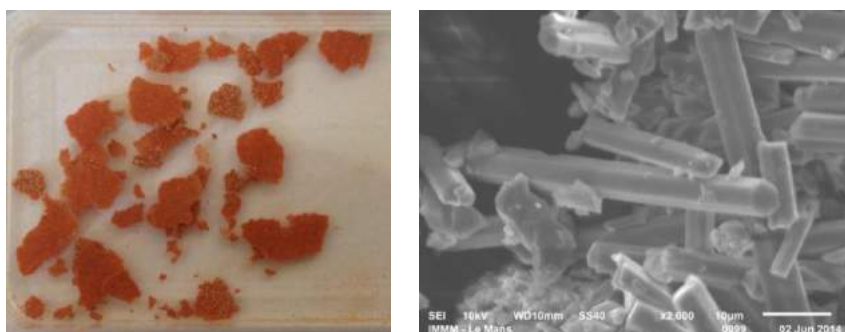


Figure 16 : Photographie et cliché MEB de  $(\text{Fe}^{\text{II}}_2(\text{H}_{0.67}\text{bdt})_3) \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (**15**).

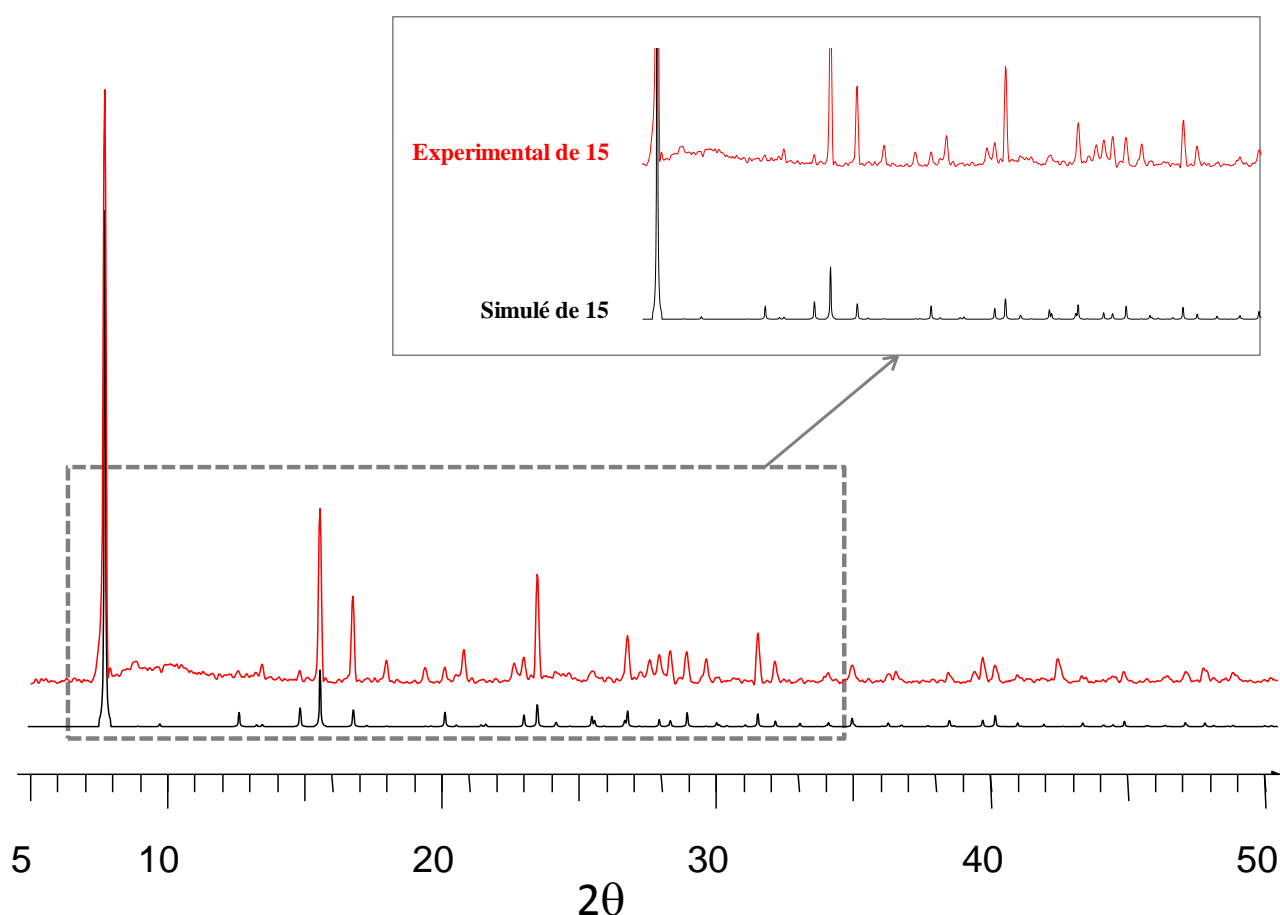
Deux enregistrements ont été effectués à température ambiante et 150 K. La détermination structurale dans le groupe d'espace trigonal  $R\text{-}3m$  a permis d'atteindre un facteur d'accord  $R_1$  de 0.114. La solution trouvée indique clairement la présence de deux cations métalliques cristallographiquement distincts et de trois molécules organiques. Les atomes de carbone du cycle benzénique sont désordonnés sur des positions 36i à moitié occupées. Il est important de souligner qu'aucun atome de fluor n'est présent dans le composé. L'observation des cartes de Fourier-différence permet alors de localiser un dernier atome, proche des atomes d'azote des noyaux tétrazole et identifié comme étant l'oxygène d'une molécule d'eau. Un facteur d'accord  $R_1$  de 0.064 est alors obtenu, abaissé ensuite à 0.048 après application de l'option SQUEEZE. A température ambiante, l'examen des distances Fe-N et les calculs de valence confirment sans ambiguïté le degré d'oxydation +2 de Fe(1) (haut spin) (Tableau 11 et Tableau 12). Pour la valence du deuxième atome de fer Fe(2), aucune des deux hypothèses,  $\text{Fe}^{2+}$  ou  $\text{Fe}^{3+}$ , n'est satisfaisante. Compte tenu d'une distance Fe-N nettement plus faible, 1,97 contre 2,17 Å (rayons ioniques :  $\text{Fe}^{2+}_{[6,\text{BS}]} = 0.61$  Å,  $\text{Fe}^{2+}_{[6,\text{HS}]} = 0.78$  Å), il est envisagé que cet atome de fer soit au degré +II également mais en configuration bas spin (BS). N'ayant pas à disposition de données pour un calcul de valence (uniquement  $\text{Fe}^{2+}$  HS), seule la spectroscopie Mössbauer a permis de lever le doute (partie 3.1.4.3 -) et de donner la formulation définitive  $(\text{Fe}^{\text{II}}_2(\text{H}_{0.67}\text{bdt})_3) \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  dans laquelle sont donc présents des ions  $\text{Fe}^{2+}$  en configurations haut (Fe(1)) et bas (Fe(2)) spin. Bien que les atomes d'hydrogène des cycles tétrazoliques n'aient pu être localisés, une déprotonation de 1.33 atome d'hydrogène par molécule organique, soit  $(\text{H}_{0.67}\text{bdt})^{1.33-}$ , doit être appliquée afin de garantir l'électroneutralité de la formulation. L'examen de la littérature montre qu'une phase quasiment identique,  $(\text{Fe}^{\text{II}}_2(\text{H}_{0.67}\text{bdt})_3) \cdot 13\text{H}_2\text{O}$ , a été répertoriée.<sup>51</sup> Néanmoins, des différences notables apparaissent, en particulier pour les paramètres de maille, le nombre de molécules d'eau et aussi les propriétés magnétiques qui seront exposées dans le paragraphe 3.1.4.4.

$(\text{Fe}^{\text{II}}_2(\text{H}_{0.67}\text{bdt})_3) \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (**15**), systématiquement mélangé à d'autres phases telles que  $[\text{Hdma}] \cdot (\text{Fe}^{\text{II}}\text{F}(\text{bdt}))$  (**13a**) ou  $\text{Fe}^{\text{II}}\text{F}(\text{Hbdt})$  (**14**) (Figure 17), n'a pas pu faire l'objet d'une caractérisation complète. En revanche, un tri minutieux des cristaux sous la binoculaire a permis d'obtenir suffisamment de solide pour entreprendre une étude par spectroscopie Mössbauer et des mesures magnétiques.

<sup>51</sup> W.T. Liu, J.Y. Li, Z.P. Ni, X. Bao, Y.C. Ou, J.D. Leng, J.L. Liu and M.L. Tong, *Cryst. Growth Des.*, 2012, **12**, 1482-1488.

Tableau 10 : Données cristallographiques de  $(\text{Fe}^{\text{II}}_2(\text{H}_{0.67}\text{bdt})_3) \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (**15**).

Formule brute	$\text{Fe}_2\text{O}_6\text{N}_{24}\text{C}_{24}\text{H}_{12.67}$
Masse molaire ( $\text{g.mol}^{-1}$ )	844.89
Système, groupe d'espace	Trigonal, $R\bar{3}m$
$a$ (Å), $b$ (Å), $c$ (Å)	22.440(2), 22.440(2), 7.291(7)
Volume (Å <sup>3</sup> ), $Z$	3179.6, 3
$\rho_{\text{calc.}}$ ( $\text{g.cm}^{-3}$ )	1.323
$\mu$ ( $\text{mm}^{-1}$ )	0.748
Température (K)	150
Taille du cristal (mm)	0.04x0.07x0.14
Longueur d'onde (Å)	$\text{MoK}_{\alpha}$ , 0.71073
$\theta$ (°)	1.81–30.02
Domaine des indices $hkl$	$-17 \leq h \leq 31, -27 \leq k \leq 21, -7 \leq l \leq 10$
Réflexions mesurées, uniques	1117, 824
Paramètres affinés	68
$R_1, wR_2$ , Facteur de qualité de l'affinement	0.0482/0.1509/1.171
$\Delta\rho_{\text{min}}/\Delta\rho_{\text{max}}$ ( $\text{e.Å}^{-3}$ )	-0.804, 0.619

Figure 17 : Diagrammes de diffraction de rayons X sur poudre, expérimental et simulé, de  $(\text{Fe}^{\text{II}}_2(\text{H}_{0.67}\text{bdt})_3) \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (**15**).Tableau 11 : Distances interatomiques (Å) de  $(\text{Fe}^{\text{II}}_2(\text{H}_{0.67}\text{bdt})_3) \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  à 150 et 296 K (**15**).

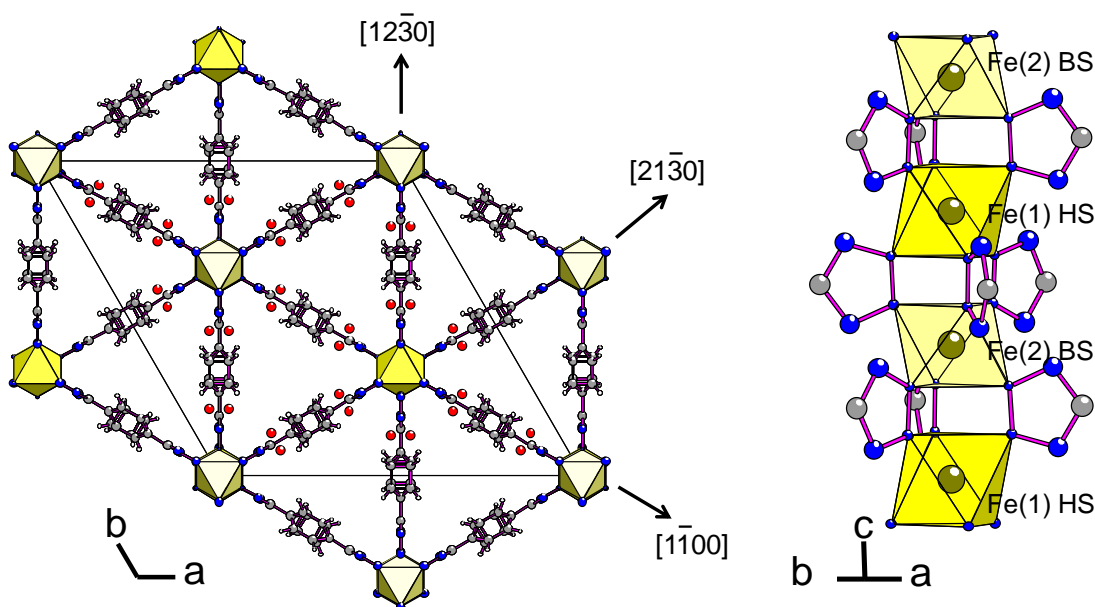
Liaisons	T(K)	Distance (Å)
Fe(1)-N(2)	296	2.167(3)
Fe(2)-N(3)		1.967(3)
Fe(1)-N(2)	150	2.084(3)
Fe(2)-N(3)		1.939(3)

Tableau 12 : Calculs de valence de  $(\text{Fe}^{\text{II}}_2(\text{H}_{0.67}\text{bdt})_3) \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  déterminée à 296 K (15).

i-j	n	Etat du Fer	$d_{ij}$	$s_{ij}$	$\Sigma s_{ij} (\text{Fe})$
Hypothèse 1					
Fe(1)-N(2)	6	$\text{Fe}^{2+} (\text{HS})$	2.167(3)	0,34	2,05
Fe(2)-N(3)	6	$\text{Fe}^{3+}$	1.967(3)	0,67	4,02
Hypothèse 2					
Fe(1)-N(2)	6	$\text{Fe}^{2+} (\text{HS})$	2.167(3)	0,34	2,05
Fe(2)-N(3)	6	$\text{Fe}^{2+} (\text{HS})$	1.967(3)	0,59	3,56

3.1.4.2 - Description structurale de  $(\text{Fe}_2(\text{H}_{0.67}\text{bdt})_3) \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (15)

$(\text{Fe}^{\text{II}}_2(\text{H}_{0.67}\text{bdt})_3) \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  est un analogue structural de  $(\text{Co}_2(\text{H}_{0.67}\text{bdt})_3) \cdot 20\text{H}_2\text{O}$ <sup>52</sup> et de  $(\text{Fe}^{\text{II}}_2(\text{H}_{0.67}\text{bdt})_3) \cdot 13\text{H}_2\text{O}$ ,<sup>51</sup> décrits par les groupes de Zubieta et Tong, respectivement.  $(\text{Fe}^{\text{II}}_2(\text{H}_{0.67}\text{bdt})_3) \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (15) présente des unités octaédriques  $\text{FeN}_6$  qui sont connectées par les noyaux tétrazole selon [0001], [21-30], [12-30] et [1-100] (Figure 18).

Figure 18 : Projection [001] de  $(\text{Fe}^{\text{II}}_2(\text{H}_{0.67}\text{bdt})_3) \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (15) (gauche) et représentation de la chaîne d'octaèdres  $\text{FeN}_6$  suivant  $c$  (droite).

Les deux atomes de fer, cristallographiquement distincts, sont entourés de six atomes d'azote des molécules organiques, chaque groupement tétrazolate étant commun à deux atomes de fer adjacents. Il faut noter que les deux polyèdres  $\text{Fe}(1)\text{N}_6$  et  $\text{Fe}(2)\text{N}_6$  ne diffèrent que par l'état de spin de  $\text{Fe}^{2+}$  ; ce point sera décrit dans la section suivante. L'agencement des octaèdres et des ligands respecte la symétrie trigonale du réseau et conduit à des cavités triangulaires qui s'étendent selon l'axe  $c$ . Le mode de liaison adopté par le ligand est de type  $(\mu_{2,3}-\mu_{2,3})$  quelle que soit la direction considérée ; il est similaire à celui observé dans  $\text{Fe}^{\text{II}}\text{F}(\text{Hbdt})$  (14) (Figure 19 gauche). Des molécules d'eau sont localisées à proximité des ligands et se trouvent environnées par deux atomes d'azote et deux de carbone via des liaisons hydrogène (Figure 19 droite haut). Il

<sup>52</sup>W. Ouellette, A. V. Prosvirin, K. Whitenack, K. R. Dunbar and J. Zubieta, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2009, **48**, 2140–2143.



faut noter également que le cycle benzénique subit une rotation de l'ordre de  $30^\circ$  par rapport au plan des noyaux tétrazolate (Figure 19 droite bas et Tableau 5). A l'aide du logiciel PLATON la porosité du réseau a été calculée, celle-ci étant estimée à 17%.

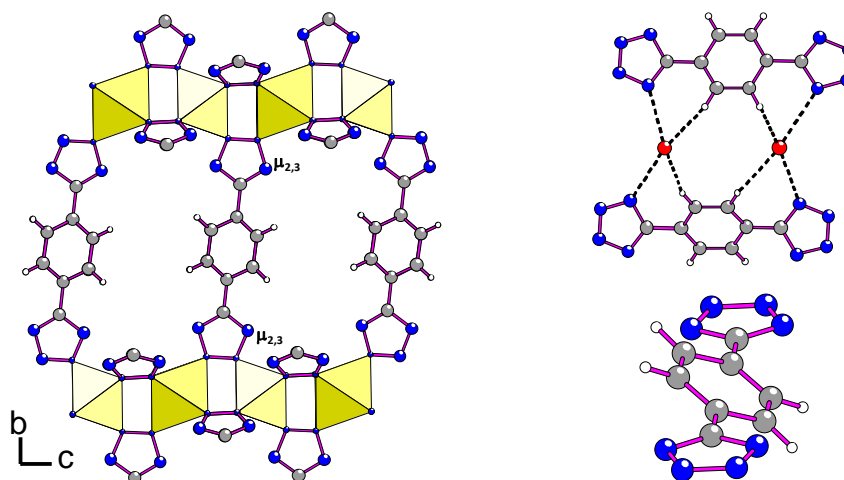


Figure 19 : Mode de liaison rencontré dans la structure de  $(\text{Fe}_2^{\text{II}}(\text{H}_{0.67}\text{bdt})_3) \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (**15**) (gauche), environnement des molécules d'eau (droite haut) et distorsion du ligand organique (droite bas).

### 3.1.4.3 - Spectrométrie $^{57}\text{Fe}$ Mössbauer de $(\text{Fe}_2(\text{H}_{0.67}\text{bdt})_3) \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (**15**)

Une étude par spectrométrie  $^{57}\text{Fe}$  Mössbauer de  $(\text{Fe}_2(\text{H}_{0.67}\text{bdt})_3) \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (**15**) a été réalisée afin, entre autres, d'élucider les valences des cations métalliques. A 300 K, trois raies sont observées, dont deux sont de même intensité (Figure 20). Ce constat conduit à trois hypothèses.

Dans la première hypothèse, les deux raies d'intensité équivalente peuvent être attribuées à  $\text{Fe}^{2+}$  haut spin (HS), tandis que le singulet peut correspondre à  $\text{Fe}^{3+}$  haut spin. Cette supposition est toutefois peu probable car cela impliquerait un environnement octaédrique parfaitement symétrique de  $\text{Fe}^{3+}$ , en contradiction avec la symétrie locale -3 du site cristallographique.

La deuxième option se base sur l'existence de deux doublets asymétriques, positionnés à  $-1$  et  $0.5 \text{ mm.s}^{-1}$  et à  $0.5$  et  $2.8 \text{ mm.s}^{-1}$ , l'asymétrie pouvant être expliquée par un effet de texture. Dans ce cas de figure, un phénomène de dismutation ( $2\text{Fe}^{3+} = \text{Fe}^{2+} + \text{Fe}^{4+}$ ) doit être considéré. Le doublet dont le déplacement isomérique est de  $-0.17 \text{ mm.s}^{-1}$  peut ainsi être attribué au cation  $\text{Fe}^{4+}$  et celui de  $1.55 \text{ mm.s}^{-1}$  à un cation  $\text{Fe}^{2+}$  HS. Bien que la valeur du déplacement isomérique pour  $\text{Fe}^{4+}$  soit en accord avec les valeurs connues, celle pour  $\text{Fe}^{2+}$  HS est quelque peu élevée. De plus, le rapport  $\text{Fe}^{4+}/\text{Fe}^{2+}$  égal à  $1/3/2/3$ , n'est pas compatible avec les données cristallographiques.

Les deux hypothèses précédentes présentant des inconsistances, une troisième qui satisfait les valeurs des déplacements isomériques peut être proposée : l'existence d'un doublet caractéristique de  $\text{Fe}^{2+}$  HS et d'un singulet de  $\text{Fe}^{2+}$  bas spin (BS). Les paramètres hyperfins sont rassemblés au Tableau 13. Cette dernière hypothèse est confortée par une expérience réalisée à 77 K. A cette température, il est constaté une diminution de la contribution de  $\text{Fe}^{2+}$  HS au profit de celle de  $\text{Fe}^{2+}$  BS (15% de  $\text{Fe}^{2+}$  HS contre 85% de  $\text{Fe}^{2+}$  BS). Au retour à température ambiante, le spectre est à nouveau similaire à celui de départ avec des proportions  $\text{Fe}^{2+}$  HS/ $\text{Fe}^{2+}$  BS équivalentes. Un phénomène de transition de spin réversible est donc mis en évidence.



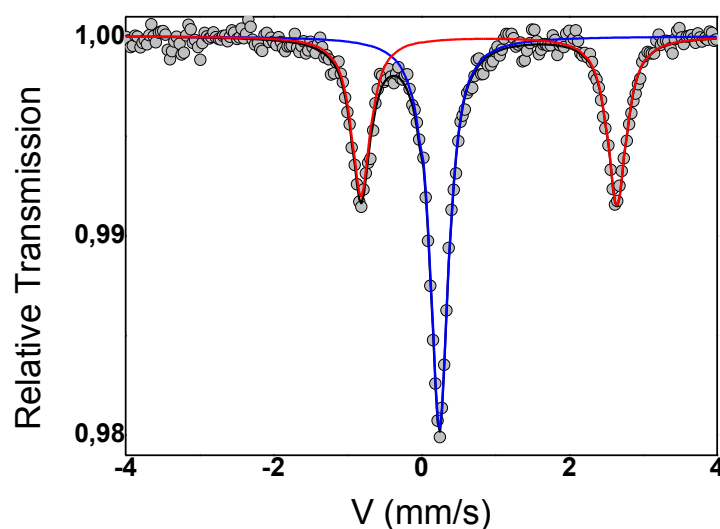


Figure 20 : Spectre  $^{57}\text{Fe}$  Mössbauer de  $(\text{Fe}^{\text{II}}_2(\text{H}_{0.67}\text{bdt})_3) \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (**15**) à 300 K.

Tableau 13 : Paramètres hyperfins affinés de  $(\text{Fe}^{\text{II}}_2(\text{H}_{0.67}\text{bdt})_3) \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  à 300 K (**15**).

Attribution	$\delta$ (mm/s) $\pm 0.02$	$\Gamma$ (mm/s) $\pm 0.02$	$\Delta$ (mm/s) $\pm 0.05$	% $\pm 2$
$\text{Fe}^{2+}$ (BS)	0.35	0.28	-0.05	53
$\text{Fe}^{2+}$ (HS)	1.03	0.31	3.43	47

$\delta$  : déplacement isomérique ;  $\Gamma$  : largeur à mi-hauteur ;  $\Delta$  : séparation quadripolaire

#### 3.1.4.4 - Magnétométrie SQUID de $(\text{Fe}_2(\text{H}_{0.67}\text{bdt})_3) \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (**15**)

L'aimantation de  $(\text{Fe}^{\text{II}}_2(\text{H}_{0.67}\text{bdt})_3) \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  a été mesurée sous un champ de 1 T entre 2 K et 300 K (Figure 21). La constante de Curie molaire  $C_M^{\text{exp}}$  et la température de Weiss  $\theta_P$  ont été calculées dans le domaine paramagnétique 270-295 K puis dans l'intervalle 70-90 K et à basse température 7-19 K) (Tableau 14). Entre 300 K et 230 K, la susceptibilité magnétique suit un comportement du type Curie-Weiss avec des constantes de Curie molaire  $C_M^{\text{exp}} = 3.97$  et de Curie paramagnétique  $\theta_P = -55$  K. La valeur expérimentale de la constante de Curie est très proche de la constante théorique  $C_M^{\text{th}} = 3.75$  par unité formulaire, valeur calculée pour 2 cations  $\text{Fe}^{2+}$  en configurations LS (diamagnétique) et HS pour lequel sont considérés le moment de spin seul et le couplage spin-orbite. Une transition est observée vers 220 K, ce que l'étude Mössbauer confirme par la diminution de la proportion  $\text{Fe}^{2+}$  HS/ $\text{Fe}^{2+}$  BS à 77 K. De plus, la transition de spin est accompagnée par un changement de couleur du matériau. Initialement rouge vif, il devient marron quand il est plongé dans l'azote liquide. Ce changement de coloration est réversible après retour à température ambiante.

La constante de Curie diminue avec la température (Tableau 14). Calculée dans les domaines de température 70-90 K et 7-19 K, la constante décroît à 2.58 puis à 1.87. Parallèlement, la température de Curie paramagnétique évolue de -28 K à une valeur presque nulle, -4 K. A basse température, aucun ordre magnétique n'est perceptible. Ces observations sont en accord avec un réseau d'octaèdres de  $\text{Fe}^{2+}$ , associés par le biais de molécules organiques et

où les interactions magnétiques sont de plus en plus faibles. Bien que les liaisons N-N puissent assurer des interactions de super-super échange, l'alternance régulière des cations  $\text{Fe}^{2+}$  HS (dont le nombre et le moment diminuent avec T) et  $\text{Fe}^{2+}$ BS (diamagnétique) empêche la propagation des interactions magnétiques. Il faut noter que le comportement de l'échantillon est similaire lorsqu'il est refroidi sans champ (zero field cooled) et sous champ (field cooled FC). L'ensemble de ces résultats est cohérent avec un comportement paramagnétique jusqu'à très basse température et un phénomène de transition de spin réversible HS-BS est donc mis en évidence (*Spin Crossover* (SCO)).

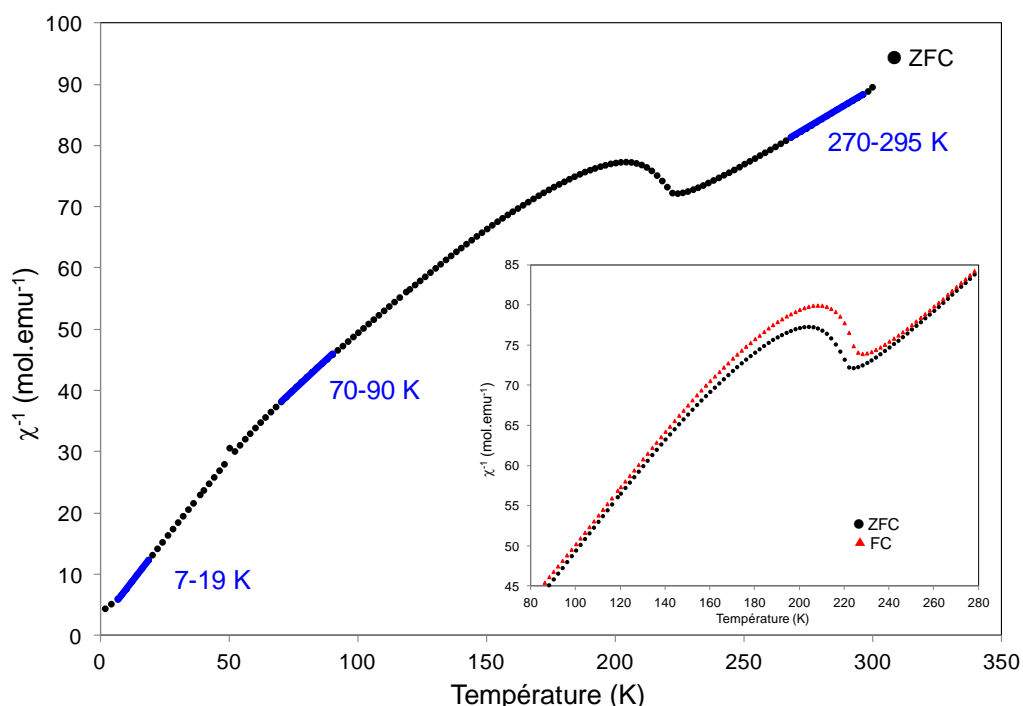


Figure 21 : Variation de  $1/\chi$  avec la température pour  $(\text{Fe}^{\text{II}}_2(\text{H}_{0.67}\text{bdt})_3) \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (**15**) (insert : variation de  $1/\chi$  avec la température ZFC et FC).

Tableau 14 : Constantes de Curie molaire  $C_M^{\text{exp.}}$  et températures de Weiss  $\theta_P$  de  $(\text{Fe}^{\text{II}}_2(\text{H}_{0.67}\text{bdt})_3) \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (**15**) calculées dans différents domaines de température.

T (K)	7-19	70-90	270-295
$C_M^{\text{exp.}}$	1.87	2.58	3.97
$8C_M^{\text{exp.}}$	14.9	20.7	31.8
$\theta_P(\text{K})$	-4	-28	-55

### 3.2 - Ligand $\text{H}_2\text{dbdt}$

Bien que  $\text{H}_2\text{dbdt}$  soit structurellement, à un cycle benzénique près, très similaire à  $\text{H}_2\text{bdt}$ , très peu de PCs sont répertoriés dans la littérature.<sup>25,44</sup> Pourtant, son introduction dans certains matériaux a permis d'accéder à des réseaux hautement poreux comme le rapporte Sumida *et al.* avec la synthèse de  $\text{Cu}(\text{dbdt})(\text{DMF})$  molécule nommée également  $\text{H}_2\text{bpdT}$ .<sup>25</sup> La structure de ce composé n'a pas été déterminée mais elle est considérée comme isotype de  $\text{Cu}(\text{bdt})(\text{DMF})$ <sup>25</sup>

(Figure 23 droite Chapitre 1) de topologie MIL-53 avec une élancement notable selon  $a$  (de 22.34 Å à 31.23 Å); sa porosité est estimée à 80%. Actuellement, le seul fluorure connu avec ce ligand est  $(\text{Co}_5\text{F}_2(\text{dbdt})_4(\text{H}_2\text{O})_6) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , obtenu par l'équipe de Zubieta (Figure 24 bas Chapitre 1).<sup>44</sup> Malgré une structure tridimensionnelle présentant des cavités, la porosité de ce composé est nulle du fait d'une taille de pore trop restreinte.

### 3.2.1 - Conditions de synthèse des phases

De nombreux systèmes intégrant la molécule  $\text{H}_2\text{dbdt}$  ont été explorés durant ce travail de thèse. Une seule phase a été identifiée et sa structure demeure inconnue. Parmi les systèmes abordés, celui associant  $\text{ZnF}_2$ ,  $\text{HF}_{\text{aq}}$  et  $\text{H}_2\text{dbdt}$  dans l'eau conduit à une phase inconnue nommée **P1**. Elle est préparée en conditions hydrothermales pendant 72 h à 200°C pour des rapports molaires égaux à 17/1/4/9333 ( $[\text{Zn}^{2+}] = 0.1 \text{ mol.L}^{-1}$ ). Cette phase se présente sous forme d'une poudre marron claire microcristalline, sans monocristaux apparents sous microscope optique. Le diagramme de diffraction des rayons X sur poudre de **P1** à température ambiante montre un pic à très bas angle ( $< 6^\circ$  en  $2\theta$  (Cu  $K\alpha$ )) qui suggère logiquement un grand paramètre de maille et par conséquent, la présence très probable du ligand au sein de la structure (Figure 22). Toutes les tentatives de synthèse pour obtenir des monocristaux de taille suffisante ont échoué.

### 3.2.2 - Comportement thermique de la phase inconnue P1

En dépit de l'absence de formulation, une évaluation préliminaire du comportement thermique de cette phase inconnue **P1** a été réalisée par analyse thermogravimétrique et par thermodiffraction des rayons X (Figure 22).

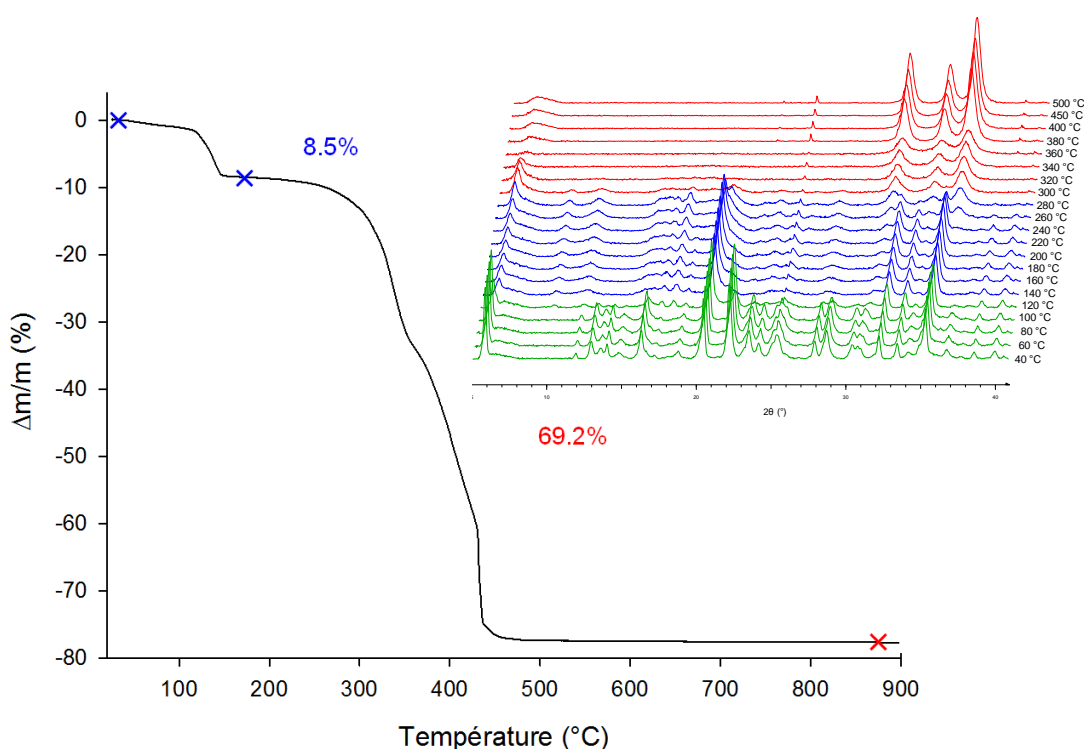


Figure 22 : Analyses thermogravimétrique et par thermodiffraction des rayons X sous air de **P1**.

Le thermogramme indique une première perte de masse de 8.5% jusqu'à 120°C attribuable au départ de molécules d'eau. Ensuite, un palier jusqu'à 250°C traduit une certaine stabilité thermique de la phase désolvatée. Puis la structure s'effondre avec une hydrolyse conduisant à l'oxyde de zinc. Ce comportement thermique concorde avec la thermodiffraction dans laquelle trois domaines sont visibles. De 40 à 120°C, le diagramme n'évolue que peu et correspond à celui de la phase inconnue initiale. Seuls de petits déplacements des pics de diffraction vers les grands angles sont observés, ce qui est en accord avec une désolvatation progressive des cavités de la structure. A 250°C, une phase intermédiaire plutôt mal cristallisée est visible. Enfin, à partir de 300°C, l'hydrolyse totale de la phase intermédiaire mène à la formation de ZnO.

### 3.3 - Ligand $H_3btt$

La littérature fait état d'une quinzaine de PCs incorporant  $H_3btt$ , la plupart du temps sous sa forme totalement déprotonée (Tableau 15).

Tableau 15 - PCs à base de  $(Hbtt)^{2-}$  et  $(btt)^{3-}$ .

PCs	Réf.
$Zn(Hbtt)$	41
$Mn_3(btt)(OH)_3$	53
$Zn_3(btt)(OH)_3$	53
$(Mn_9(btt)_2(HCOO)_{12}) \cdot 0.7DMF \cdot 0.9H_2O$	54
$[Mn(DMF)_6]_3 \cdot ((Mn_4Cl)_3(btt)_8(H_2O)_{12}) \cdot xSolv$	30
$Mn_3((Mn_4Cl)_3(btt)_8(MeOH)_{10})_2$	30
$(Co_3(OH)(SO_4)(btt)(H_2O)_4) \cdot 3H_2O$	44
$[Me_2NH_2]_3 \cdot (Cd_{12}Cl_3(btt)_8(DMF)_{12}) \cdot xSolv$	44
$(Cd_3((Cd_4Cl)_3(btt)_8(H_2O)_{12})_2) \cdot xSolv$	55
$(Fe_3((Fe_4Cl)_3(btt)_8)_2) \cdot xSolv$	56
$(Zn(Hbtt)) \cdot 2DMF$	57
$[Zn(DMF)_6](Zn_6((Hbtt)_4(btt)_2) \cdot 5MeOH \cdot 12DMF$	57
$(Zn_2(Hbtt)Cl_2) \cdot MeOH \cdot 3DMF$	57
$H[Cu(DMF)_6]((Cu_4Cl)_3(btt)_8(H_2O)_{12}) \cdot xSolv$	58
$(HCu((Cu_4Cl)_3(btt)_8)) \cdot 3.5HCl$	58

Les réseaux, tous 3D, sont bâtis à partir de métaux 3d ( $Mn^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$ ) et  $Cd^{2+}$  dans lesquels de nombreux contre-anions sont rapportés ( $OH^-$ ,  $HCOO^-$ ,  $SO_4^{2-}$ ,  $Cl^-$ ,...); aucune architecture n'est fluorée. Certains, comme  $Mn_3((Mn_4Cl)_3(btt)_8(MeOH)_{10})_2$  nommé aussi Mn-BTT (Chapitre 1 - Figure 12), présentent de remarquables propriétés d'adsorption.

<sup>53</sup>M-N. Li, G-S. Yang, S-L. Li, H-Y. Zang, G-J. Xu, K-Z. Shao et Z-M. Su, *Inorg. Chem. Commun.*, 2010, **13**, 1203-1206.

<sup>54</sup>J-H. Liao, W-T. Chen, C-S. Tsai, C-C. Yang and C-C. Wang, *Cryst. Eng. Comm.*, 2010, **12**, 3033-3037.

<sup>55</sup>J-H. Liao, W-T. Chen, C-S. Tsai et C-C. Wang, *Cryst. Eng. Comm.*, 2013, **15**, 3377-3384.

<sup>56</sup>K. Sumida, S. Horike, S.S.Kaye, Z.R. Herm, W. L. Queen, C.M. Brown, F. Grandjean, G.J. Long, A. Dailly and J.R. Long, *Chem. Sci.*, 2010, **1**, 184-191.

<sup>57</sup>G-S. Yang, M-N. Li, S-L. Li, Y-Q. Lan, W-W. He, X-L. Wang, J-S. Qin et Z-M. Su, *J. Mater. Chem.*, 2012, **22**, 17947-17953.

<sup>58</sup>M. Dinca, W. S. Han, Y. Liu, A. Dailly, C. M. Brown and J.R. Long, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2007, **46**, 1419-1422.

### 3.3.1 - Conditions de synthèse des phases

Des différents systèmes étudiés avec  $H_3btt$  pendant 72 h à 160°C en enceinte Parr, seul celui avec  $Zn^{2+}$  et l'eau a permis la mise en évidence de deux nouvelles phases. Initialement abordé avec  $ZnF_2$ , la faible solubilité du fluorure dans l'eau a conduit à opter pour  $ZnCl_2$ . Afin d'éviter de plausibles formations de chlorures hybrides, seule une portion du domaine du diagramme ternaire concentré en HF a été explorée (Figure 23).

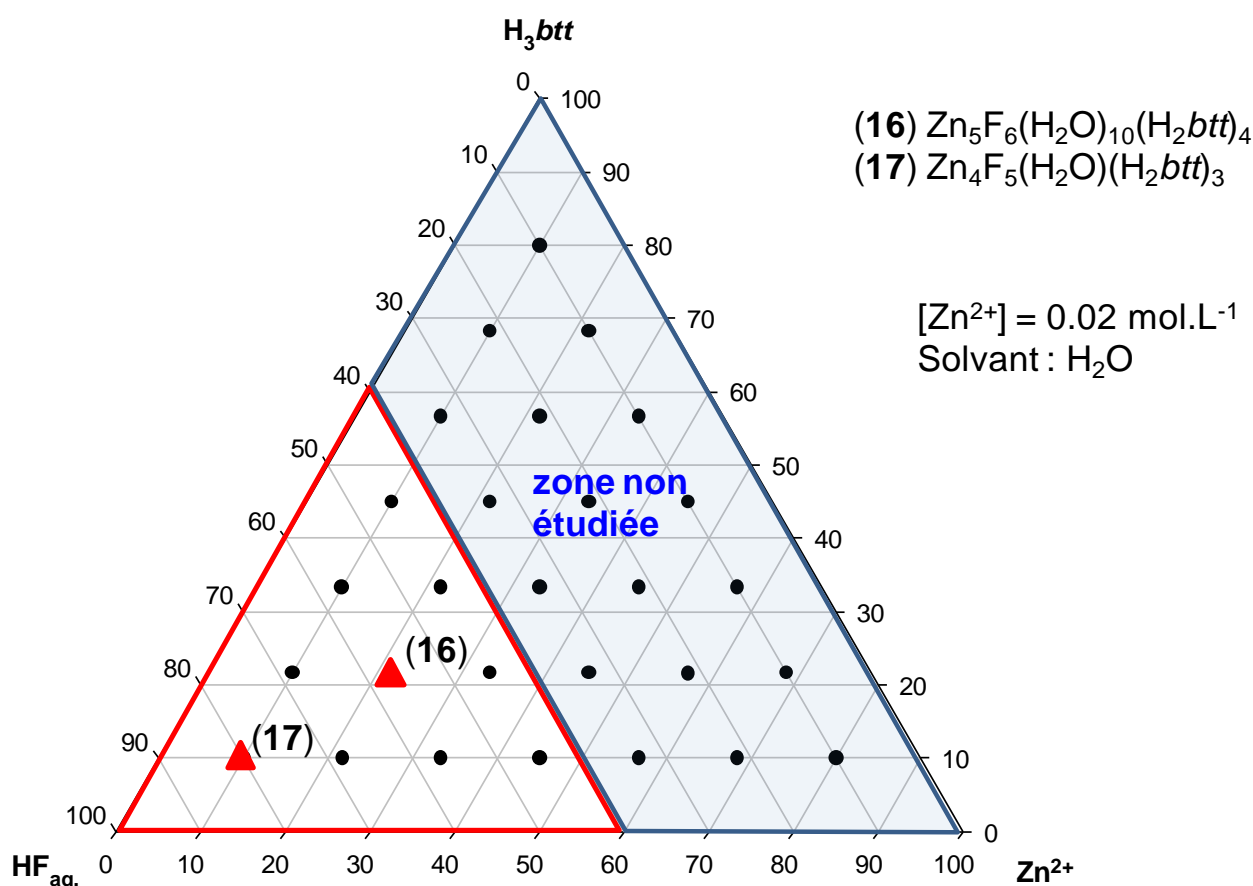


Figure 23 : PCs préparés dans le système  $ZnCl_2$ - $HF_{aq}$ - $H_3btt$ - $H_2O$ .

### 3.3.2 - $Zn_5F_6(H_2O)_{10}(H_2btt)_4$ (16)

#### 3.3.2.1 - Détermination structurale de $Zn_5F_6(H_2O)_{10}(H_2btt)_4$ (16)

$Zn_5F_6(H_2O)_{10}(H_2btt)_4$  (16) est obtenu par synthèse hydrothermale à 160°C pendant 72 h pour des rapports molaires  $ZnCl_2/HF_{4\%}/H_3btt$  égaux à 21.7/56.7/21.7. Des cristaux de grande taille sous forme d'aiguilles ont pu être analysés par diffraction des rayons X sur monocristal (Tableau 16). Déterminée dans le groupe spatial  $P-1$  triclinique, l'ossature principale de la structure est rapidement identifiée grâce à la fonction 'Autostructure' du logiciel APEX. L'attribution des atomes de fluor et d'oxygène (molécules d'eau) est réalisée en fonction des distances interatomiques  $Zn-O/Zn-F$  mais également en fonction de la cohérence des liaisons hydrogène ( $O-H \cdots F$ ) (Tableau 17). Les atomes d'hydrogène des molécules d'eau ont pu être localisés par analyse de cartes de

Fourier-différence et contraintes par les fonctions HFIX et DANG. La solution structurale finale converge vers un facteur de confiance  $R_1$  de 0.055.

Tableau 16 : Données cristallographiques de  $Zn_5F_6(H_2O)_{10}(H_2btt)_4$  (**16**).

Formule brute	$Zn_5F_6O_{10}N_{36}C_{27}H_{28}$
Masse molaire (g.mol <sup>-1</sup> )	1457.70
Système, groupe d'espace	Triclinique, $P-1$
$a$ (Å), $b$ (Å), $c$ (Å)	6.7658(5), 11.8196(9), 19.220(1)
$\alpha$ (°), $\beta$ (°), $\gamma$ (°)	98.770(4), 93.671(4), 103.127(4)
Volume (Å <sup>3</sup> ), $Z$	1471.5(2), 1
$\rho_{calc.}$ (g.cm <sup>-3</sup> )	1.963
$\mu$ (mm <sup>-1</sup> )	2.128
Température (K)	296
Taille du cristal (mm)	0.057x0.061x0.169
Longueur d'onde (Å)	MoK $\alpha$ , 0.71073
$\theta$ (°)	1.8 – 27.55
Domaine des indices hkl	$-8 \leq h \leq 8$ , $-15 \leq k \leq 15$ , $-24 \leq l \leq 24$
Réflexions mesurées, uniques	37676, 6768
Paramètres affinés	509
$R_1$ , $wR_2$ , Facteur de qualité de l'affinement	0.0547/0.1173/0.983
$\Delta\rho_{min}/\Delta\rho_{max}$ (e.Å <sup>-3</sup> )	-0.707, 0.669

Tableau17 - Distances interatomiques Zn-X (X = O, F, N) de  $Zn_5F_6(H_2O)_{10}(H_2btt)_4$  (**16**).

Zn(1)-N(3) x2	2.109(5)	Zn(3)-O <sub>w</sub> (3)	2.050(4)
Zn(1)-F(1) x2	2.119(4)	Zn(3)-F(4)	2.068(4)
Zn(1)-O <sub>w</sub> (1) x2	2.137(4)	Zn(3)-F(2)	2.101(4)
Zn(2)-N(14)	2.002(5)	Zn(3)-N(22)	2.128(5)
Zn(2)-N(10)	2.034(5)	Zn(3)-O <sub>w</sub> (5)	2.193(5)
Zn(2)-N(7)	2.043(4)	Zn(3)-N(23)	2.257(5)
Zn(2)-O <sub>w</sub> (2)	2.124(4)		
Zn(2)-O <sub>w</sub> (4)	2.140(4)		

### 3.3.2.2 - Description structurale de $Zn_5F_6(H_2O)_{10}(H_2btt)_4$ (**16**)

La structure de ce PC bidimensionnel  $Zn_5F_6(H_2O)_{10}(H_2btt)_4$ (**16**) est construite à partir de feuillets organique-inorganique en interaction par liaisons hydrogène N-H...F et O-H...F pour assurer la cohésion globale de l'édifice (Figure 24). Aucune porosité apparente n'est constatée.

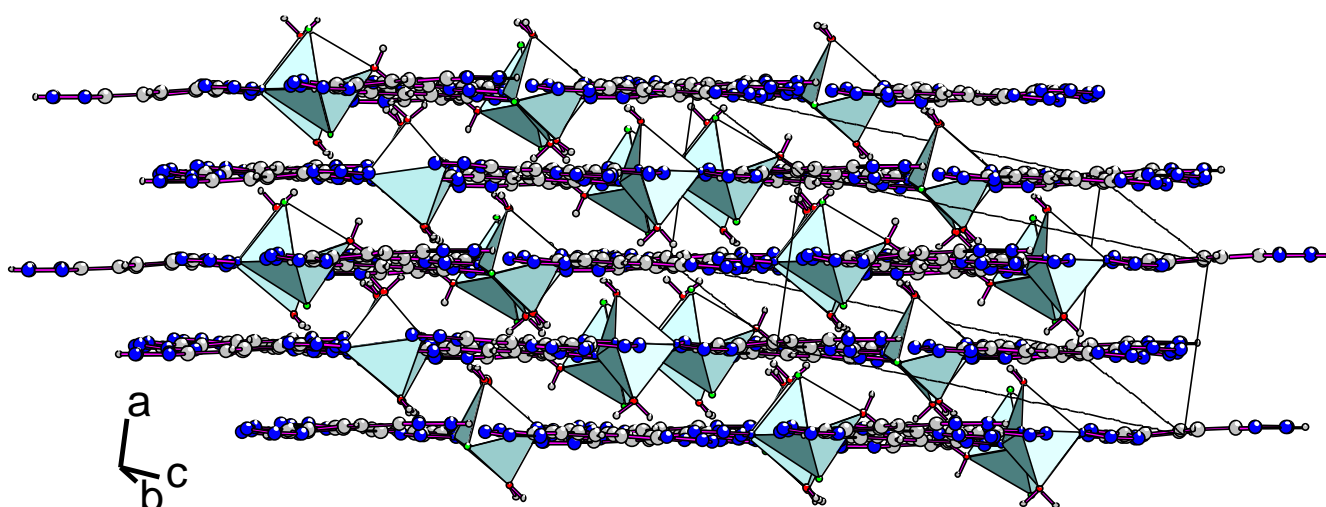


Figure 24 - Structure bidimensionnelle de  $Zn_5F_6(H_2O)_{10}(H_2btt)_4$  (**16**).

Les feuillets sont constitués de polyèdres connectés entre eux par les molécules organiques mono-déprotonées ( $H_2btt$ )<sup>-</sup> dans le plan (*bc*) (Figure 25 gauche). Trois types de polyèdres se distinguent selon l'environnement du cation métallique. L'octaèdre  $Zn(3)N_2F_2(H_2O)_2$ , contient deux atomes de fluor en position *trans* ainsi que deux molécules d'eau et deux atomes d'azote en position *cis*. Dans le second type d'octaèdre, de même formulation  $Zn(1)N_2F_2(H_2O)_2$ , les atomes d'azote, de fluor et d'oxygène des molécules d'eau sont tous en positions *trans*. Dans le dernier polyèdre, une bipyramide trigonale  $Zn(2)N_3(H_2O)_2$ ,  $Zn^{2+}$  est environnée par trois atomes d'azote équatoriaux issus de trois cycles tétrazole et par deux molécules d'eau en positions axiales. Les deux anions organiques ( $H_2btt$ )<sup>-</sup> se différencient uniquement par leurs modes de liaison. Pour le premier ligand noté (*btt*)<sup>①</sup>, chaque cycle tétrazole assure le même mode de liaison de type  $\mu_2$ - $\mu_2$ - $\mu_2$  avec trois cations métalliques. Pour le second ligand noté (*btt*)<sup>②</sup>, seuls deux cycles participent aux liaisons Zn-N avec les modes de liaisons  $\mu_2$ - $\mu_{2,3}$ .

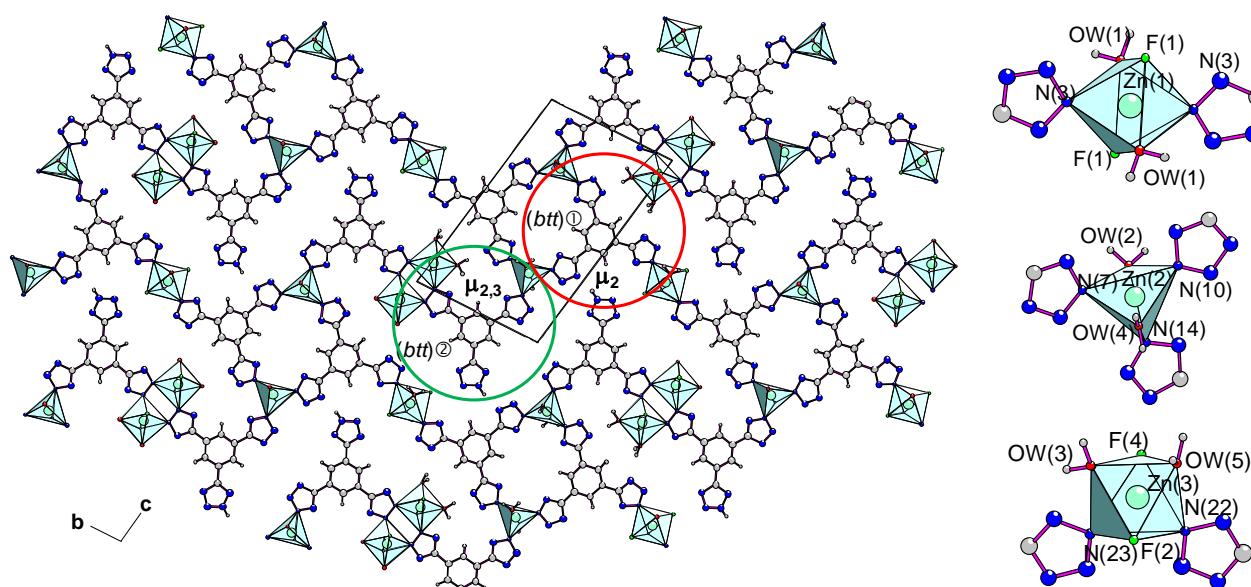


Figure 25 - Projection selon *a* de la structure de  $Zn_5F_6(H_2O)_{10}(H_2btt)_4$  (**16**) (gauche) et vue des différents polyèdres (droite).

### 3.3.3 - $Zn_4F_5(H_2O)(H_2btt)_3$ (**17**)

#### 3.3.3.1 - Détermination structurale de $Zn_4F_5(H_2O)(H_2btt)_3$ (**17**)

$Zn_4F_5(H_2O)(H_2btt)_3$  (**17**), préparé pour des rapports molaires  $ZnCl_2/H_3btt/HF_{aq.}$  de 10/45/45, se présente sous la forme de monocristaux en aiguilles. La recherche des paramètres de maille conduit à une maille monoclinique (Tableau 18). Après enregistrement, seul le groupe d'espace  $P2_1/c$  satisfait les conditions d'extinction. Une première solution de structure est obtenue avec un facteur de confiance  $R_1$  de 0.174. L'observation des distances interatomiques et de la carte de Fourier-différence permet de localiser une molécule d'eau dans l'environnement de l'un des deux atomes de zinc ( $Zn(5)$ ). Son introduction abaisse le facteur  $R_1$  à 0.134. La carte de Fourier-différence montrant encore à ce stade une densité électronique importante dans les cavités, l'option SQUEZZE est appliquée et réduit alors de façon significative le facteur  $R_1$  à 0.082



(Tableau 19). Les atomes d'hydrogène des molécules d'eau et des cycles benzéniques des ligands organiques sont contraints à l'aide des fonctions HFIX, DFIX et DANG. Seuls les atomes d'hydrogène des noyaux tétrazole n'ont pas pu être placés. Afin de garantir la neutralité de la structure, les ligands organiques sont mono-déprotonés ( $H_2btt$ ). Il est à noter que le rapport entre le nombre de réflexions collectées et uniques, lié à la faiblesse des intensités dont la petite taille du cristal sélectionné est responsable, explique les facteurs de confiance relativement élevés.

Tableau 18 : Données cristallographiques de  $Zn_4F_5(H_2O)(H_2btt)_3$  (17).

Formule brute	$Zn_4F_5ON_{36}C_{27}H_{17}$
Masse molaire (g.mol <sup>-1</sup> )	1218.23
Système, groupe d'espace	Monoclinique, $P2_1/c$
a (Å), b (Å), c (Å)	13.231(3), 25.975(6), 13.935(3)
$\beta$ (°)	100.215(6)
Volume (Å <sup>3</sup> ), Z	4713.1(2), 4
$\rho_{calc.}$ (g.cm <sup>-3</sup> )	1.706
$\mu$ (mm <sup>-1</sup> )	2.101
Température (K)	296
Taille du cristal (mm)	0.04x0.04x0.12
Longueur d'onde (Å)	MoK $\alpha$ , 0.71073
$\theta$ (°)	1.56 – 28.31
Domaine des indices hkl	$-17 \leq h \leq 17, 0 \leq k \leq 34, 0 \leq l \leq 18$
Réflexions mesurées, uniques	11692, 3917
Paramètres affinés	667
$R_1, wR_2$ , Facteur de qualité de l'affinement	0.0821/0.2105/0.821
$\Delta\rho_{min}/\Delta\rho_{max}$ (e.Å <sup>-3</sup> )	-1.139, 1.270

Tableau 19 - Distances interatomiques Zn-X (X = O, F, N) de  $Zn_4F_5(H_2O)(H_2btt)_3$  (17).

Zn(1)-F(1)x2	2.04(1)	Zn(3)-F(4)x2	2.02(1)		
Zn(1)-N(30)x2	2.14(2)	Zn(3)-N(3)x2	2.09(2)	Zn(5)-N(31)	2.06(2)
Zn(1)-N(5)x2	2.22(2)	Zn(3)-N(33)x2	2.25(2)	Zn(5)-N(35)	2.06(2)
Zn(2)-F(4)	2.04(1)	Zn(4)-N(7)	2.09(2)	Zn(5)-F(3)	2.09(2)
Zn(2)-F(1)	2.05(1)	Zn(4)-N(14)	2.12(2)	Zn(5)-F(2)	2.15(2)
Zn(2)-N(4)	2.13(2)	Zn(4)-F(5)	2.12(2)	Zn(5)-O <sub>w</sub> (1)	2.25(4)
Zn(2)-N(6)	2.15(2)	Zn(4)-N(2)	2.13(2)	Zn(5)-F(1)	2.35(1)
Zn(2)-N(29)	2.20(2)	Zn(4)-N(22)	2.15(2)		
Zn(2)-N(34)	2.20(2)	Zn(4)-F(4)	2.36(1)		

### 3.3.3.2 - Description structurale de $Zn_4F_5(H_2O)(H_2btt)_3$ (17)

La structure tridimensionnelle de  $Zn_4F_5(H_2O)(H_2btt)_3$  peut être décrite à partir de chaînes inorganiques  $\infty[Zn_4F_5(H_2O)N_{14}]$  orientées selon l'axe *a* et connectées entre elles par les molécules organiques (Figure 26 gauche). Les chaînes inorganiques, originales, résultent de la mise en commun d'octaèdres  $ZnF_2N_4$  (Zn(2) et Zn(3)) entre deux types de trimères de formulations  $Zn_3F_5(H_2O)N_{10}$  et  $Zn_3F_4N_{12}$ . Ces deux trimères  $Zn_3X_{16}$  (X = F, O, N) sont constitués de trois octaèdres  $ZnX_6$  à sommets d'ions fluorure communs (F(1) et F(4)) (Figure 26 droite). Le premier trimère  $Zn_3F_5(H_2O)N_{10}$  (Figure 27 gauche) est constitué de deux octaèdres  $ZnF_2N_4$  (Zn(1) et Zn(2)) et d'un octaèdre  $Zn(5)F_3(H_2O)N_2$  alors que le second trimère  $Zn_3F_4N_{12}$  (Figure 27 droite) est composé de trois polyèdres similaires  $ZnF_2N_4$  (Zn(2), Zn(3) et Zn(4)). La dénomination de ces deux trimères selon leur mode de connexion conduit à  $\mu_3$ -F. Ces motifs ont déjà été observés dans



la littérature mais leurs formulations et/ou la nature de l'atome tri-partagé différent :  $\mu_3\text{-O}$  (trimère  $\text{Cr}_3\text{FO}_{13}(\text{H}_2\text{O})_2$  dans MIL-100<sup>59</sup> et MIL-101<sup>60</sup>),  $\mu_3\text{-OH}$  (trimère  $\text{Fe}_3\text{O}_9(\text{OH})\text{N}_6$  dans  $(\text{Fe}_3(\text{Htaz})_3(\text{HSO}_4)(\text{SO}_4)_2(\text{OH}))\cdot\text{H}_2\text{O}$ <sup>61</sup>) et  $\mu_3\text{-F}$  (pentamère  $\text{Co}_5\text{F}_2(\text{H}_2\text{O})_6\text{N}_{18}$  dans  $(\text{Co}_5\text{F}_2(\text{dbdt})_4(\text{H}_2\text{O})_6)\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ <sup>44</sup>).

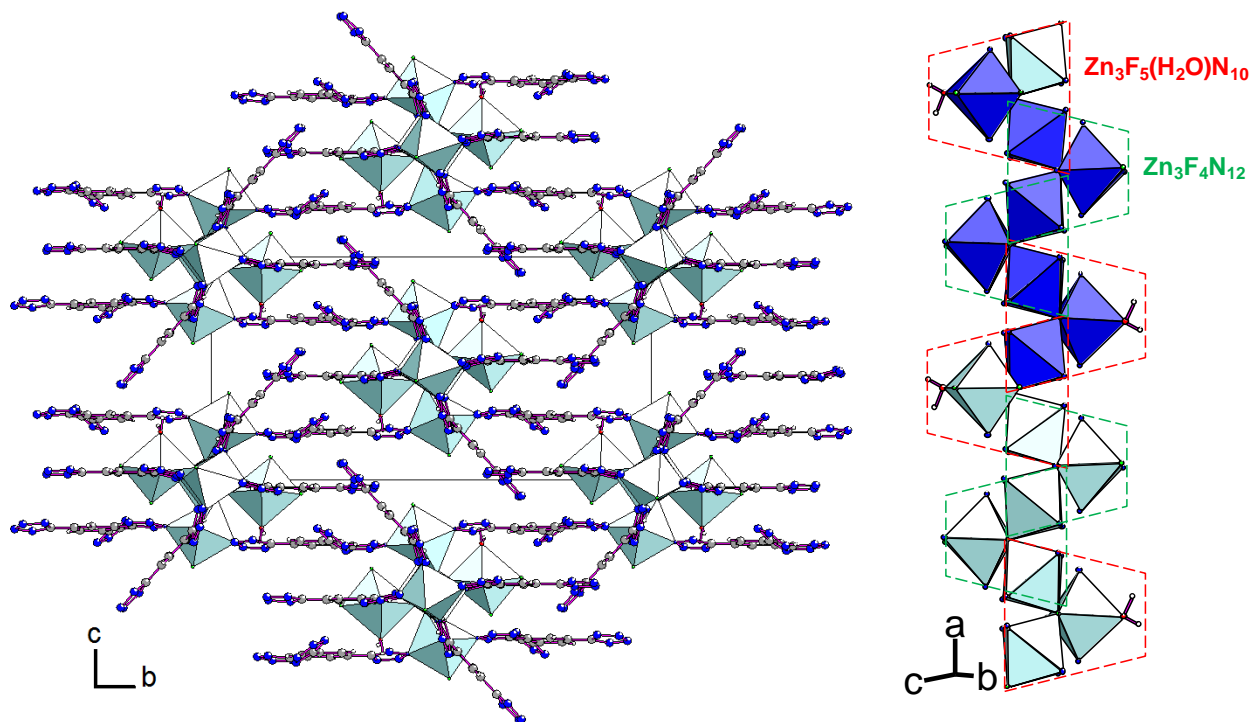


Figure 26 : Projection [100] de la structure de  $\text{Zn}_4\text{F}_5(\text{H}_2\text{O})(\text{H}_2\text{btt})_3$  (17) (gauche) et file inorganique  $[\text{Zn}_4\text{F}_5(\text{H}_2\text{O})\text{N}_{14}]$  avec mise en évidence des deux trimères et de la périodicité de la chaîne (droite).

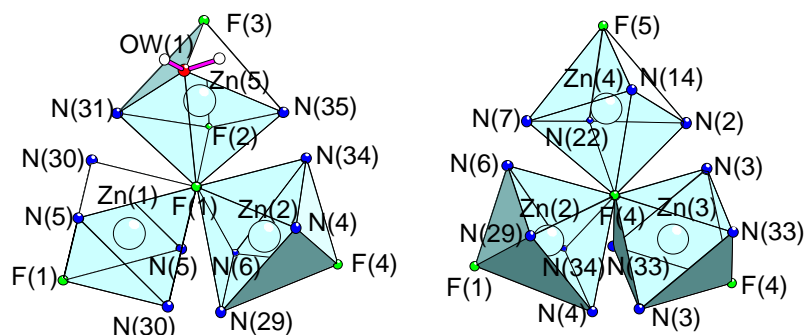


Figure 27 : Trimères  $\text{Zn}_3\text{F}_5(\text{H}_2\text{O})\text{N}_{10}$  (gauche) et  $\text{Zn}_3\text{F}_4\text{N}_{12}$  (droite) dans  $\text{Zn}_4\text{F}_5(\text{H}_2\text{O})(\text{H}_2\text{btt})_3$  (17).

Parmi les trois molécules organiques cristallographiquement distinctes, une seule, parallèle au plan (*ab*), est engagée dans la connectivité inter-chaînes inorganiques  $\infty[\text{Zn}_4\text{F}_5(\text{H}_2\text{O})\text{N}_{14}]$  (Figure 28 gauche). De même, un seul type d'octaèdres  $\text{Zn}(4)\text{F}_2\text{N}_4$  participe à cette connexion inter-chaînes en établissant ainsi la tridimensionnalité du réseau hybride (Figure 28 droite). Il faut noter

<sup>59</sup> C. Serre, F. Millange, S. Surblé and G. Férey, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 2004, **43**, 6285–6289.

<sup>60</sup> G. Férey, C. Mellot-Draznieks, C. Serre, F. Millange, J. Dutour, S. Surblé and I. Margiolaki, *Science*, 2005, **309**, 2040–2042.

<sup>61</sup> W. Ouellette, A. V. Prosvirin, J. Valeich, K. R. Dunbar and J. Zubieta, *Inorg. Chem.*, 2007, **46**, 9067.

que deux des hétérocycles de ce ligand tétrazolique participent à la sphère de coordination des cations  $\text{Zn}^{2+}$  par le biais d'atomes d'azote en mode de liaison  $\mu_2$  ; le dernier cycle pointe vers les cavités. Les deux autres molécules organiques assurent des liaisons intra-chaînes par l'intermédiaire de deux des trois cycles tétrazole en mode de liaison  $\mu_{1,2,3}$  (Figure 29 haut). Le troisième cycle tétrazole de ces deux molécules est également orienté vers les cavités. Les angles Zn-Zn-Zn en mode de connexion  $\mu_{1,2,3}$  sont, comme observés dans **13a**, relativement fermés et voisins de  $114^\circ$  (Figure 29 bas). Le réseau 3D présente une porosité estimée de 21%, calculée à l'aide du logiciel PLATON.

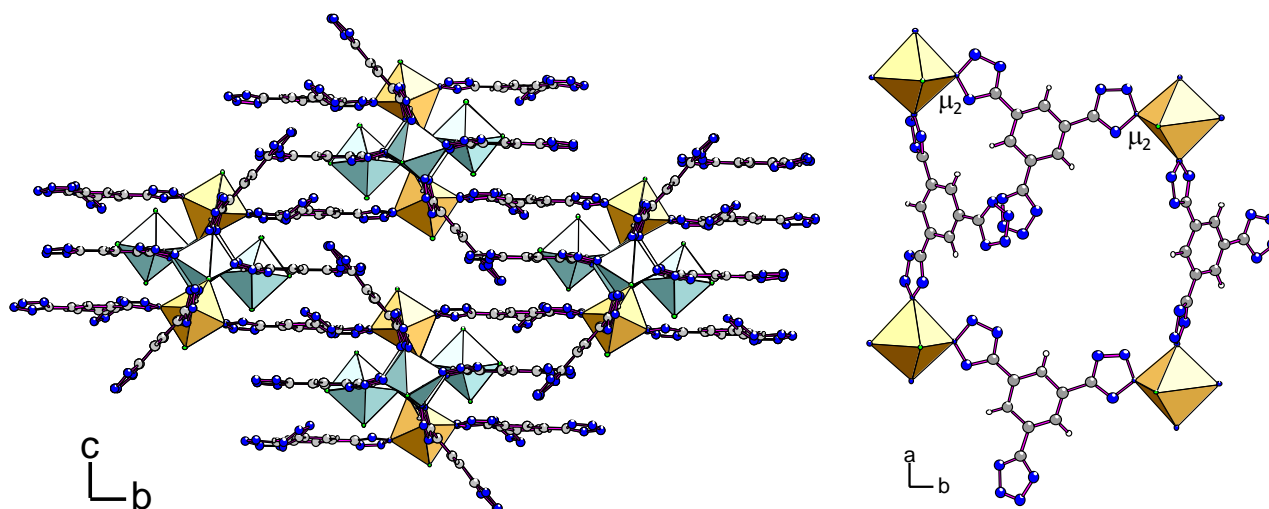


Figure 28 : Projection selon  $[100]$  de  $\text{Zn}_4\text{F}_5(\text{H}_2\text{O})(\text{H}_2\text{btt})_3$  (**17**) (gauche) et mode de liaison  $\mu_2$  inter-chaînes inorganiques par les octaèdres  $\text{Zn}(4)\text{F}_2\text{N}_4$  (droite).

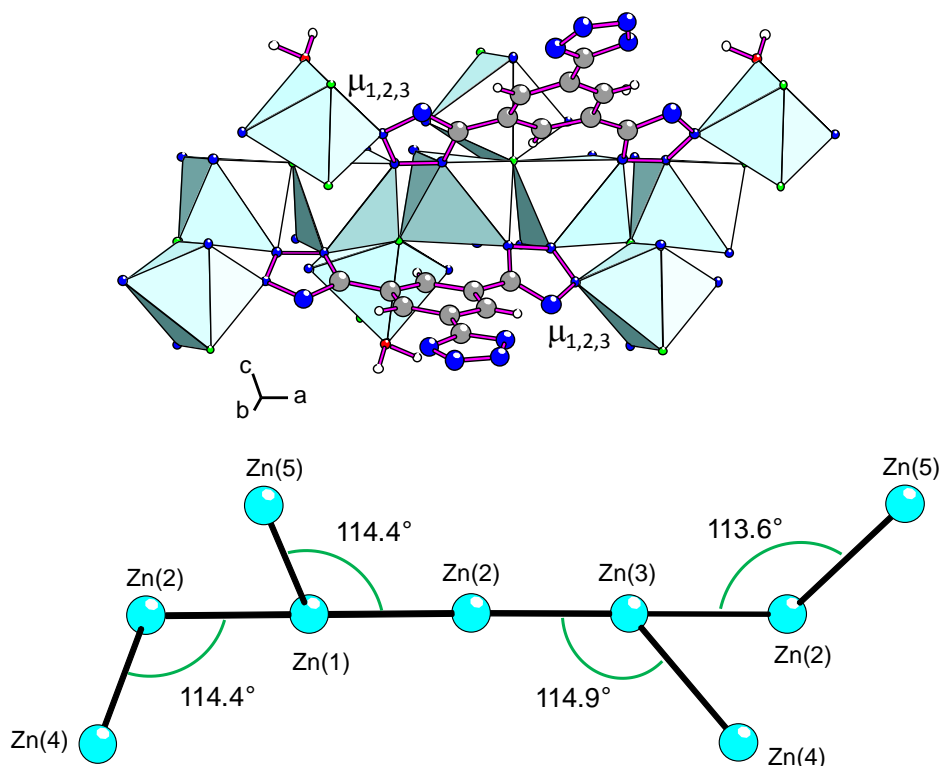


Figure 29 : Mode de liaison  $\mu_{1,2,3}$  des ligands intra-chaînes (haut) et angles Zn-Zn-Zn correspondants (bas) dans  $\text{Zn}_4\text{F}_5(\text{H}_2\text{O})(\text{H}_2\text{btt})_3$  (**17**).

# CONCLUSION

L'objectif de ce travail concernait la synthèse de nouveaux fluorures hybrides à porosité variable pour des applications dans le domaine de l'énergie telles que le stockage de gaz. La taille et la géométrie des pores doivent être modulées par l'introduction de ligands organiques de structure plus ou moins étendue. Pour tenter d'accéder à des MOFs fluorés de porosité variable, des ligands organiques à noyaux tétrazoles de différentes symétries ont ainsi été synthétisés. Ces ligands polytétrazoliques sont favorables à l'élaboration de PCs poreux grâce à la présence de quatre atomes d'azote, qui peuvent conduire à divers angles de liaison, et à leur constante d'acidité relativement faible, voisine de 5, qui permet l'accès à l'anion azolate.

Six molécules de taille, de symétrie et de nombre de cycles tétrazoliques différents ont été choisies. La première à noyau tétrazole unique, le 5-aminotétrazole (*Hamtetraz*), commercial, a été sélectionnée compte tenu de sa taille réduite propice à l'obtention de MOFs à petites cavités. Sur les cinq autres ligands polytétrazoliques envisagés, trois ont été synthétisés. Deux molécules ditétrazoliques de symétrie binaire ont ainsi été préparées : le 1,4-benzène-ditétrazole ( $H_2bdt$ ) et l'une de ses versions étendues, le 4,4'-dibenzène-ditétrazole ( $H_2dbdt$ ). Enfin,  $H_3btt$ , ligand à trois noyaux tétrazole de symétrie ternaire, a été également élaboré. Les procédures de synthèse de ces trois ligands ont été mises au point à l'échelle du gramme avec de bons rendements.

Ligand	Nombre d'étapes	Rendement (%)
$H_2bdt$	1	98
$H_2dbdt$	2	90
$H_3btt$	3	87

Ces ligands organiques ont été impliqués dans la synthèse solvothermale de fluorures hybrides. Leur réactivité a été testée en conditions solvothermales par chauffage conventionnel en enceinte Parr ou par voie micro-ondes en variant divers paramètres tels que la nature des cations métalliques ( $Zn^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$  et  $Fe^{3+}$ ), la température de synthèse ou la nature du solvant (DMF, MeCN et MeOH). De ce travail d'exploration résultent dix-huit nouveaux réseaux hybrides de *Classe I et II* et

## Conclusion

de dimensionnalité variable. Les structures ont été déterminées par diffraction des rayons X sur monocristal.

L'exploration des systèmes chimiques  $M^{n+}$ -HF<sub>aq</sub>-Hamtetraz-solvant a permis de mettre en évidence douze nouveaux fluorures hybrides dont six présentent un réseau tridimensionnel. La Classe et la dimensionnalité qui leur correspondent sont rassemblées dans le tableau ci-après. Dans le système FeF<sub>2</sub>/FeF<sub>3</sub>-HF<sub>aq</sub>-Hamtetraz-DMF, deux phases à valence mixte apparaissent successivement à 120°C et 140°C : [Hdma]·(Fe<sub>4</sub><sup>II</sup>Fe<sup>III</sup>F<sub>8</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>(amtetraz)<sub>4</sub>) (6) et [Hdma]<sub>1.5</sub>·(Fe<sub>4.5</sub><sup>II</sup>Fe<sub>0.5</sub><sup>III</sup>F<sub>7</sub>(H<sub>2</sub>O)(HCOO)(amtetraz)<sub>4</sub>) (7). Les rapports Fe<sup>2+</sup>/Fe<sup>3+</sup> ont été établis à l'aide de la spectrométrie Mössbauer de <sup>57</sup>Fe. Dans les deux cas, l'inverse de la susceptibilité magnétique suit un comportement de type Curie-Weiss à haute température avec des interactions antiferromagnétiques dominantes. Deux transitions magnétiques sont observées à basse température, elles résultent de la topologie des réseaux bâtis à partir de deux chaînes indépendantes de polyèdres métalliques ( $\infty$ (Fe<sub>3</sub>X<sub>12</sub>) avec X = F, O, N et  $\infty$ (FeFN<sub>4</sub>)).

Dans les systèmes ZnF<sub>2</sub>/FeF<sub>3</sub>-HF<sub>aq</sub>-Hamtetraz-DMF et ZnF<sub>2</sub>-HF<sub>aq</sub>-Hamtetraz-MeCN, deux phases, [Hdma]·(Zn<sub>4</sub>F<sub>5</sub>(amtetraz)<sub>4</sub>) (5) et [NH<sub>4</sub>]·(Zn<sub>4</sub>F<sub>5</sub>(amtetraz)<sub>4</sub>)·3H<sub>2</sub>O (11), conduisent par chauffage sous air à un même intermédiaire cristallisé. La formulation ZnF(amtetraz) hypothétique résulte de l'élimination d'un fluorure d'amine, [Hdma]F ou NH<sub>4</sub>F. Ce processus implique probablement un changement de coordination du zinc et la création de sites métalliques insaturés, éventuellement propices à des propriétés d'adsorption qui restent cependant à démontrer. La structure de cet intermédiaire doit être déterminée sur poudre et également caractérisée par RMN du <sup>19</sup>F.

Dans le système ZnF<sub>2</sub>-HF<sub>aq</sub>-Hamtetraz-MeCN et pour une même composition du mélange réactionnel initial, deux PCs cristallisent à 120°C puis deux autres, successivement, à 130°C et 140°C avec une augmentation de la dimensionnalité. Un changement de solvant (MeOH) dans des conditions de synthèse analogues conduit à une autre phase tridimensionnelle (Zn<sub>4</sub>F<sub>4</sub>(amtetraz)<sub>4</sub>)·H<sub>2</sub>O (12).

	Solvant	Classe I	Classe II	
FeF <sub>2</sub> / FeF <sub>3</sub>	DMF	-	3D	[Hdma]·(Fe <sub>4</sub> <sup>II</sup> Fe <sup>III</sup> F <sub>8</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> (amtetraz) <sub>4</sub> ) (6) [Hdma] <sub>1.5</sub> ·(Fe <sub>4.5</sub> <sup>II</sup> Fe <sub>0.5</sub> <sup>III</sup> F <sub>7</sub> (H <sub>2</sub> O)(HCOO)(amtetraz) <sub>4</sub> ) (7)
ZnF <sub>2</sub> / FeF <sub>3</sub>	DMF	[Hdma]·(ZnFe <sup>III</sup> (H <sub>2</sub> O) <sub>4</sub> F <sub>6</sub> ) (1) [Hdma]·[Hgua] <sub>2</sub> ·(Fe <sup>III</sup> F <sub>6</sub> )·H <sub>2</sub> O (2)	2D	[Hdma] <sub>2</sub> ·[Hgua]·[NH <sub>4</sub> ]·(ZnFe <sup>III</sup> F <sub>5</sub> (amtetraz) <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> (3)
			3D	[Hdma] <sub>2</sub> ·(Zn <sub>1.6</sub> Fe <sup>II</sup> <sub>0.4</sub> Fe <sup>III</sup> F <sub>6</sub> (amtetraz) <sub>3</sub> ) (4) [Hdma]·(Zn <sub>4</sub> F <sub>5</sub> (amtetraz) <sub>4</sub> ) (5)
ZnF <sub>2</sub>	MeCN	-	1D	ZnF <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O)(Hamtetraz) (8) ZnF <sub>2</sub> (Hamtetraz) <sub>2</sub> (9)
			2D	Zn <sub>3</sub> F <sub>5</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> (amtetraz) (10)
			3D	[NH <sub>4</sub> ]·(Zn <sub>4</sub> F <sub>5</sub> (amtetraz) <sub>4</sub> )·3H <sub>2</sub> O (11)
	MeOH	-	3D	(Zn <sub>4</sub> F <sub>4</sub> (amtetraz) <sub>4</sub> )·H <sub>2</sub> O (12)

Avec  $H_2bdt$ , les trois systèmes chimiques explorés conduisent à des phases hybrides uniquement dans le DMF. Quatre nouveaux réseaux tridimensionnels poreux ont toutefois été identifiés, dont trois sont fluorés.

	DMF
$ZnF_2/FeF_3$	$[Hdma] \cdot (Fe^{II}_{0.9}Zn_{0.1}F(bdt))$ ( <b>13b</b> ) $Fe^{II}F(Hbdt)$ ( <b>14</b> )
$FeF_2/FeF_3$	$[Hdma] \cdot (Fe^{II}F(bdt))$ ( <b>13a</b> )
$FeF_3$	$Fe_2^{II}(H_{0.67}bdt)_3$ ( <b>15</b> )

Les structures **13a** et **13b** sont des isotypes structuraux avec une topologie à tunnels carrés originale. Élaborés respectivement à partir d'un mélange initial  $Fe^{2+}/Fe^{3+}$  et  $Zn^{2+}/Fe^{3+}$ , **13b** présente une faible substitution  $Zn^{2+}/Fe^{2+}$  par rapport à **13a**.

Le réseau  $FeF(Hbdt)$  (**14**), bâti de chaînes inorganiques  $\infty[FeN_4F]$  et de ligands  $(Hbdt)^-$ , montre une topologie analogue à celle du MIL-53. Bien que diverses stratégies aient été mises en œuvre pour préparer ce fluorure, le manque de reproductibilité a limité l'accès à une caractérisation complète.

$H_2dbdt$  montre également une faible réactivité. Une seule phase **P1**, pour le moment inconnue, est identifiée en milieu aqueux. La présence d'un pic de diffraction à très bas angle laisse présager que la longue molécule  $H_2dbdt$  est insérée dans le réseau. Il est probable que la forte acidité du milieu de synthèse liée à la présence de  $HF_{aq}$  limite la déprotonation des cycles tétrazoliques de  $H_2dbdt$ . Ceci a pour effet de déplacer l'équilibre du couple  $HF/F^-$  vers  $HF$  prédominant, réduisant ainsi la probabilité d'obtenir un fluorure hybride.

A l'image de  $H_2dbdt$ , le ligand  $H_3btt$  démontre aussi une faible propension à construire des réseaux hybrides en milieu DMF et seuls des gels ont été formés. L'exploration en milieu aqueux du système  $ZnF_2-HF_{aq}-H_3btt$  a toutefois permis d'identifier une nouvelle architecture hybride,  $Zn_5F_6(H_2O)_{10}(H_2btt)_4$  (**16**). Cependant, les solides obtenus sont systématiquement contaminés par du fluorure de zinc en raison, sans doute, de sa faible solubilité en milieu aqueux. Ceci a conduit à considérer des sels solubles du zinc dans ce milieu tels que les chlorures.  $Zn_5F_6(H_2O)_{10}(H_2btt)_4$  (**16**) est alors obtenu pur tandis qu'une nouvelle phase  $Zn_4F_5(H_2O)(H_2btt)_3$  (**17**) apparaît. Le réseau de  $Zn_5F_6(H_2O)_{10}(H_2btt)_4$  (**16**) est bidimensionnel, celui de  $Zn_4F_5(H_2O)(H_2btt)_3$  (**17**) est tridimensionnel.

	H <sub>2</sub> O
$ZnCl_2$	$Zn_5F_6(H_2O)_{10}(H_2btt)_4$ ( <b>16</b> )
	$Zn_4F_5(H_2O)(H_2btt)_3$ ( <b>17</b> )

Les modes de liaison des atomes d'azote des cycles tétrazolates dans les réseaux de *Classe II* sont rassemblés dans le tableau ci-après. Sur les quinze modes de liaison possible pour un cycle tétrazole, sept sont observés ; les modes simple  $\mu_2$ , double  $\mu_{2,3}$  et triple  $\mu_{1,2,4}$  sont les plus

## Conclusion

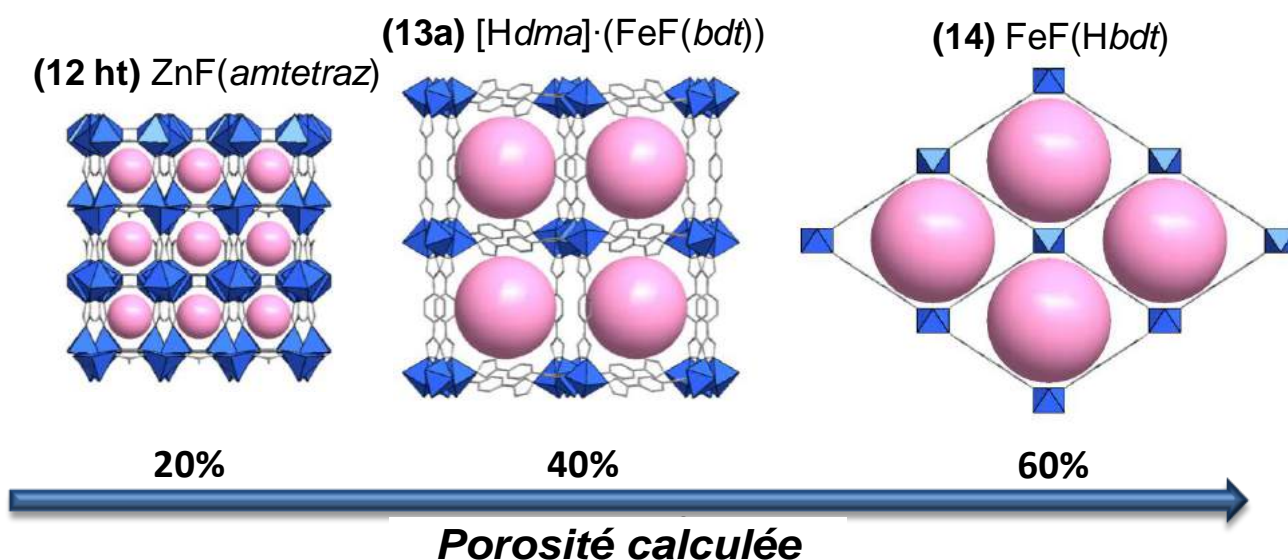
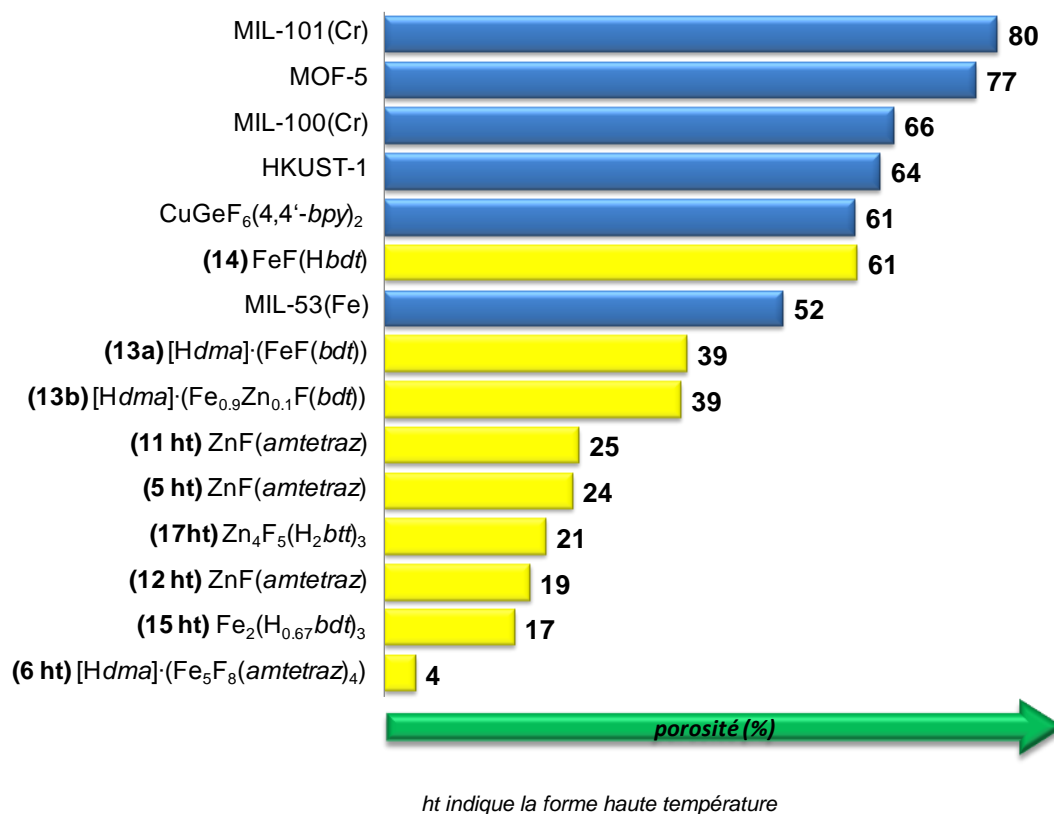
fréquents. *Hamtetraz*, de taille réduite, adopte préférentiellement des modes de liaison multiples. Les molécules  $H_2bdt$  et  $H_3btt$  permettent une offre plus étendue de modes de liaison, excepté le mode à 4 connexions, du fait de leur configuration.

Molécule	N° phase	Dimensionnalité	$\mu_1$	$\mu_2$	$\mu_{1,2}$	$\mu_{2,3}$	$\mu_{1,2,3}$	$\mu_{1,2,4}$	$\mu_{1,2,3,4}$
<b>Hamtetraz</b>	3	2D						×	
	4	3D						×	
	5	3D						×	
	6	3D						×	
	7	3D						×	
	8	1D			×				
	9	1D	×						
	10	2D							×
	11	3D						×	
	12	3D						×	×
<b><math>H_2bdt</math></b>	13a	3D		×		×	×		
	13b	3D		×		×	×		
	14	3D				×			
	15	3D				×			
<b><math>H_3btt</math></b>	16	2D		×		×			
	17	3D		×			×		

Les estimations de porosité calculées à l'aide du logiciel Platon des phases les plus ouvertes sont reportées dans la figure qui suit avec les 5 composés de référence cités au Chapitre 1 et le meilleur MOF fluoré répertorié actuellement. D'emblée, ce schéma indique que l'objectif du travail de thèse, l'élaboration de matériaux à porosité variable, est atteint. Le schéma suivant exprime à l'aide de sphères le volume disponible au sein de trois des MOFs fluorés poreux obtenus. Avec 61% de porosité,  $Fe^II F(Hbdt)$  (**14**) se place en tête. Il faut noter qu'une estimation de la porosité basée sur la même topologie MIL-53 en présence de la molécule  $H_2dbdt$  conduirait à une porosité de 80%.

Ces résultats très encourageants obtenus avec des ligands organiques de type mono- et polytétrazole permettent d'envisager diverses perspectives. La première consistera à terminer le développement des ligands polytétrazoliques, notamment la synthèse du tetrakis-tetraphényle-méthane-tétrazole de symétrie -4 ( $H_4tppm$ ) et d'explorer plus largement les systèmes chimiques en présence de ces ligands. La suivante, cruciale pour des applications, sera d'obtenir, en quantité et purs les fluorures poreux les plus marquants afin d'évaluer les propriétés d'adsorption de gaz notamment l'hydrogène. Il sera aussi opportun d'étudier les propriétés de sélectivité de ces matériaux vis à vis de gaz tels que le dioxyde de carbone et le méthane. Enfin, compte tenu des angles de super-échange observés, les propriétés magnétiques des composés du fer seront à approfondir.

A plus long terme, la fonctionnalisation des ligands tétrazoliques, comme par exemple l'introduction d'atomes de fluor, devra être considérée pour moduler les propriétés, voire en conférer de nouvelles telles que la super-hydrophobicité.<sup>1</sup> Le recours à des outils de simulation pour parvenir à aider à l'identification des phases sera sans doute difficilement contournable pour les matériaux ultra-poreux à l'image du MIL-101.<sup>2</sup>



<sup>1</sup> C. Serre, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2012, **51**, 2–5.

<sup>2</sup> G. Férey, C. Serre, C. Mellot-Draznieks, F. Millange, S. Surble, J. Dutour and I. Margiolaki, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2004, **43**, 2–7.





# Annexe I

## Techniques de caractérisation - Méthodes de synthèse



## **1 - Techniques de caractérisation des ligands**

### **1.1 - Spectroscopie de résonance magnétique nucléaire**

Les spectres de résonance magnétique  $^1\text{H}$  et  $^{13}\text{C}$  ont été enregistrés sur un spectromètre BRUKER DPX 200 ou un BRUKER Advance AC 400. Les déplacements chimiques  $\delta$  sont rapportés en ppm et par rapport aux pics résiduels des solvants  $\text{CDCl}_3$  (7.26 ppm) et  $\text{DMSO-d}_6$  (2.50 ppm). Les abréviations sont les suivantes : s = singulet, d = doublet, t = triplet, m = multiplet.

### **1.2 - Spectroscopie infrarouge**

Les spectres infrarouge ont été enregistrés à l'aide d'un spectromètre Bruker Alpha P FT-IR entre 4000 et  $400\text{ cm}^{-1}$  et l'exploitation des spectres a été faite avec le logiciel OPUS.

### **1.3 - Spectrométrie de masse**

Les spectres de masse haute résolution (SMHR) ont été enregistrés sur des spectromètres de masse Waters Micromass GCT Premier ou Bruker MicroTOF QIII.

## **2 - Méthodes de synthèse de polymères de coordination**

### **2.1 - Chauffage en Autoclave**

#### **2.1.1 - Principe**

Le chauffage du mélange réactionnel est effectué dans un four classique. La synthèse en autoclave aboutit généralement à des phases similaires à celles obtenues par micro-ondes. Il faut toutefois observer une augmentation fréquente de la taille des monocristaux. Ce type de synthèse est donc complémentaire, pour son apport à la détermination structurale des composés obtenus lors de synthèse micro-ondes.

#### **2.1.2 - Autoclave Parr**

Les réacteurs en Téflon<sup>®</sup> ont une contenance de 25 mL ; leur taux de remplissage doit être inférieur à 50%. Le corps en Téflon est placé dans un autoclave en acier inoxydable de type Parr (Figure 1 gauche). L'ensemble est chauffé dans un four ThermoScientific Heratherm OMH60 (Figure 1 droite). Un programmeur permet de contrôler la vitesse de montée et de descente en température ainsi que le temps de palier, qui peut atteindre plusieurs jours. L'utilisation d'un système de micro-réacteurs d'une contenance de 2 mL s'est avérée très efficace surtout pour les synthèses de polymères de coordination dont le ligand avait été préalablement préparé. L'utilisation de cet équipement permet de limiter la quantité de réactifs de départ, ainsi que d'explorer huit compositions différentes simultanément.



Figure 1 : Autoclave Parr (gauche) et four Heratherm OMH60 (droite).

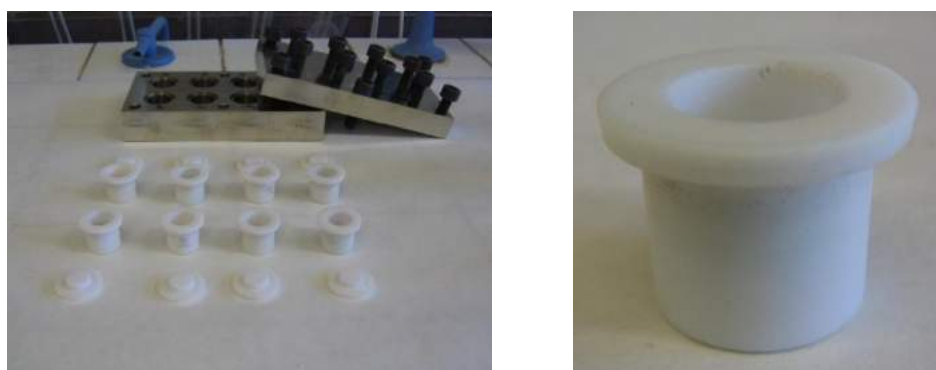


Figure 2 : Système de micro-autoclaves et réacteur de 2 mL.

### 2.1.3 - Mode opératoire

Les réactifs et le solvant sont introduits dans le corps en Téflon puis placés dans l'autoclave. A l'ouverture, les produits de réaction sont d'abord lavés au solvant de synthèse puis à l'éthanol, avant d'être séchés. Après chaque utilisation, chaque réacteur est nettoyé à l'eau et dans un bain d'acide nitrique dilué porté à ébullition; ils sont alors rincés à l'eau distillée et séchés à l'étuve.

## 2.2 - Chauffage micro-ondes

### 2.2.1 - Principe

Lorsqu'un solide ou liquide est soumis à une radiation micro-onde, deux mécanismes résultants de l'interaction entre l'onde et le matériau sont à l'origine du chauffage :

- la rotation des dipôles qui concerne les molécules ou entités possédant un moment dipolaire. Ces espèces, soumises au champ électrique alternatif, tentent de s'aligner avec celui-ci par rotation. Ces mouvements induisent de la chaleur par friction moléculaire, c'est le chauffage diélectrique. Le changement d'orientation des dipôles n'est pas instantané, il s'effectue selon un temps critique  $t_c$ . Si la durée du changement d'orientation  $t$  du champ électrique est supérieure ou égale à  $t_c$ , les dipôles s'alignent sans difficulté avec le champ électrique. Il en découle une faible énergie transmise au milieu environnant. Dans le cas contraire ( $t < t_c$ ), un retard à l'alignement des dipôles intervient. Le matériau absorbe alors une partie du rayonnement micro-onde et le

transforme en chaleur. Les grandeurs physiques gouvernant ce processus sont la constante diélectrique  $\epsilon'$  et les pertes diélectriques  $\epsilon''$ , qui régissent l'efficacité de la conversion de l'absorption des micro-ondes<sup>1</sup>. Ces deux grandeurs qui, rassemblées, constituent la permittivité  $\epsilon$  globale du matériau, représentent, respectivement, la polarisation et la friction. La constante diélectrique  $\epsilon'$ , traduit la faculté du diélectrique à se polariser, autrement dit à s'orienter dans le sens du champ électrique. La friction se manifeste par le léger retard pris par les matériaux polarisés pour s'orienter après l'application du champ électrique. Ce déphasage est représenté par l'angle de pertes  $\tan\delta$  avec  $\epsilon'' = \epsilon' \cdot \tan\delta$ .

- la conduction ionique, liée à la présence d'ions dans le milieu réactionnel. Ces particules chargées, soumises à la radiation micro-ondes, se déplacent sous l'influence du champ. Les déplacements et les collisions induites par ce dernier induisent une énergie cinétique convertie en chaleur, c'est le chauffage par conduction.

### 2.2.2 - Appareillage

Le four micro-onde CEM MARS 5 permet la régulation, soit de la température, soit de la pression, dans l'un des réacteurs (Figure 3 gauche). La capacité maximale du carrousel est de douze réacteurs dont le suivi en température est possible pour chacun grâce à un détecteur de température IR. Un logiciel SynergyPrep permet d'effectuer les profils de température requis et d'avoir une traçabilité des paramètres expérimentaux (température, pression et puissance) en fonction du temps pour chaque manipulation. La puissance nominale est de 1600 W. Les réacteurs en Téflon® sont de type XP-1500Plus (Figure 3 droite) et résistent à des pressions de 55 bars à une température de 300°C.

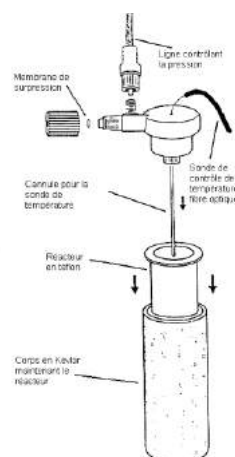


Figure 3 : Four micro-ondes CEM Mars 5 (gauche) et réacteur XP-1500Plus (droite).

### 2.2.3 - Mode opératoire

Les solides sont introduits en premier lieu dans le réacteur Téflon. Puis,  $\text{HF}_{\text{aq}}$  et le solvant, sont ajoutés. Le réacteur est alors placé dans un étrier et fixé sur le carrousel du four micro-onde.

<sup>1</sup> " Introduction à la chimie du solide ", Smart L. et Moore E., Masson (1997) 109.

Après l'étape de chauffage, les produits de réaction sont lavés avec le solvant utilisé au cours de la synthèse puis séchés à l'air à température ambiante.

### 3 - Techniques de caractérisation des polymères de coordination

#### 3.1 - Diffraction de rayons X

Le principe de la diffraction est basé sur l'interaction d'un faisceau de rayons X de longueur d'onde  $\lambda$  avec la matière cristallisée qui conduit à la diffusion élastique d'un rayonnement en phase et de même longueur d'onde que le rayonnement incident dans des directions discrètes et parfaitement définies de l'espace. Ces directions sont caractéristiques de la structure cristallographique du composé. Pour une famille de plans réticulaires ( $hkl$ ), la condition de diffraction est donnée par la relation de Bragg :  $2d_{hkl}\sin\theta = \lambda$ . Lorsque la méthode de dispersion angulaire ( $\lambda$  fixe et  $\theta$  variable) est utilisée expérimentalement, les deux techniques de diffraction les plus employées sont :

- la diffraction sur monocristal qui permet la mesure de chacune des intensités diffractées ; elle est utilisée pour la détermination structurale de nouveaux composés,
- la diffraction sur poudre, généralement employée pour l'identification de phases cristallisées, mais qui peut également servir pour l'affinement et la détermination de structure en l'absence de monocristaux.

##### 3.1.1 - Diffraction de rayons X sur monocristal

##### 3.1.2 - Appareillage

L'appareil utilisé est un diffractomètre Bruker APEX II Quazar, piloté à l'aide du programme APEX II (Figure 4 gauche). Le cristal, placé sur un micro-loop (Figure 4 droite) et installé sur une tête goniométrique, est mobile selon trois axes de rotation ( $\omega$ ,  $\chi$  et  $\phi$ ) et les intensités diffractées sont relevées grâce au détecteur mobile en  $\theta$ . La source de rayons X est constituée par une anticathode au molybdène ( $\lambda_{\text{MoK}\alpha} = 0.71073 \text{ \AA}$ ) et le rayonnement est filtré par un monochromateur à lame de graphite. Les enregistrements s'effectuent à la température ambiante ou à 150K à l'aide d'un système de refroidissement à l'azote liquide Oxford.

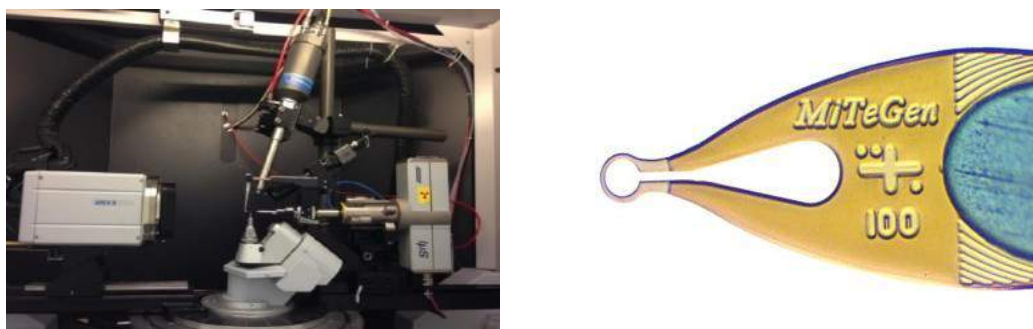


Figure 4 : Diffractomètre monocristal Bruker APEX II Quazar (gauche) et "micro-loop" MiTeGen (droite).

### 3.1.3 - Mode opératoire

Cette technique nécessite l'obtention de monocristaux de bonne qualité. Pour les sélectionner, un microscope optique Olympus SZH est utilisé ; selon la symétrie du cristal, une extinction nette et uniforme doit être obtenue entre polariseurs croisés. Une fois sélectionné, le monocristal est collé sur un "micro-loop" à l'aide d'une graisse puis placé sur la tête goniométrique. Après centrage, l'enregistrement des intensités peut alors être effectué.

### 3.1.4 - Enregistrement des intensités diffractées

Les opérations à réaliser pour effectuer un enregistrement sont les suivantes :

- centrage du cristal,
- recherche aléatoire lente de réflexions pour la détermination de la maille cristalline,
- détermination précise de la matrice d'orientation,
- affinement des paramètres de maille,
- choix du mode d'enregistrement,
- choix du temps de mesure par image.

### 3.1.5 - Détermination et affinement de structure

L'enregistrement des intensités  $I_{hkl}$  est réalisé à l'aide du programme Bruker SMART,<sup>2</sup> inclus dans le logiciel APEX2. L'indexation et l'intégration des pics de diffraction est faite par le programme SAINT<sup>3</sup>. Le programme SADABS<sup>4</sup> est ensuite utilisé pour la mise à l'échelle des intensités intégrées des réflexions équivalentes. Les phénomènes d'absorption peuvent être pris en compte dans la correction des intensités. De ce fait, une correction d'absorption MULTISCAN est appliquée.

Les structures ont été déterminées à l'aide des programmes de résolution de structure SHELX selon la méthode suivante :

- obtention d'une solution partielle à l'aide des méthodes directes
- affinement des coordonnées et des paramètres de déplacement quadratique moyen  $\langle u(k)^2 \rangle$  des atomes par le programme SHELXL-97<sup>5</sup> SHELXL-2014<sup>6</sup>. Une carte de Fourier ou Fourier différence est ensuite obtenue et permet la localisation des atomes plus légers.
- les atomes d'hydrogène des ligands organiques sont fixés par l'intermédiaire de la commande HFIX tandis que les atomes d'hydrogène de l'eau sont localisés à l'aide de cartes de Fourier.
- répétition de la séquence affinements-carte de Fourier différence jusqu'à l'obtention d'un résidu faible de densité électronique. Les ions présentant un nombre d'électrons voisins (oxygène-

<sup>2</sup> Bruker-Nonius. SMART in APEX2 programs suite version 2.1-0. Bruker AXS Inc., Wisconsin, USA (2006).

<sup>3</sup> Bruker-Nonius. SAINT version 7.23A. Bruker AXS Inc., Wisconsin, USA (2005).

<sup>4</sup> G.M. Sheldrick, SADABS version 2.03. Bruker AXS Inc., Wisconsin, USA (2002).

<sup>5</sup> G.M. Sheldrick, " SHELXL-97 ", Program for crystal structure determination, Göttingen Univ., Germany (1997).

<sup>6</sup> G.M. Sheldrick, " SHELXL-2014 ", Program for crystal structure determination, Göttingen Univ., Germany (2014).

fluor) sont distingués à partir de critères de distances (Tables de Shannon<sup>7</sup>).

- affinement des paramètres de déplacement atomique (PDA) anisotrope  $U_{ij}$  définis à partir du facteur de température en modèle harmonique :

$$T = \exp \left[ -2\pi^2 \left( h^2 a^{*2} U_{11} + k^2 b^{*2} U_{22} + l^2 c^{*2} U_{33} + 2hka^* b^* U_{12} + 2hla^* c^* U_{13} + 2klb^* c^* U_{23} \right) \right]$$

- correction d'extinction secondaire :

$$F_{\text{corrigé}} = F \times k \left[ 1 + 0.001 \times x \times F^2 \times \frac{\lambda^3}{\sin(2\theta)} \right]$$

où  $k$  représente le facteur d'échelle et  $x$  est affiné

- application d'un schéma de pondération :

$$w = q / \left[ \sigma^2 \times F^2 + (a \times P)^2 + (b \times P) + d + e \times \sin(\theta) \right] \text{ où } P = \frac{1}{3} \times \max(\text{entre } 0 \text{ et } F^2) + \frac{2}{3} \times F^2$$

Le contrôle de l'accord entre les facteurs de structure calculés  $F_{\text{calc}}$  et observés  $F_{\text{obs}}$  est quantifié à l'aide des facteurs de confiance :

- facteur  $R_1$  basé sur les facteurs de structure  $F$  :

$$R_1 = \frac{\sum_{hkl} \|F_{\text{obs}} - F_{\text{calc}}\|}{\sum_{hkl} |F_{\text{kobs}}|}$$

- facteur  $wR_2$  basé sur  $F^2$ :

$$wR_2 = \left( \frac{\sum_{hkl} w (F_{\text{obs}}^2 - F_{\text{calc}}^2)^2}{\sum_{hkl} w (F_{\text{obs}}^2)^2} \right)^{1/2} \text{ où } w \text{ représente le facteur de pondération}$$

Les paramètres de déplacement atomique isotrope  $B_{\text{iso}}$  et équivalent  $B_{\text{éq}}$  sont définis par les relations :

$$B_{\text{iso}} = 8\pi^2 \langle u^2(k) \rangle^{[8]}$$

$$B_{\text{éq}} = \left( \frac{8\pi^2}{3} \right) [U_{11} + U_{22} + U_{33} + U_{12} \cos \gamma + U_{13} \cos \beta + U_{23} \cos \alpha]$$

### 3.2 - Diffraction de rayons X sur poudre

Les poudres microcristallines sont identifiées par diffraction des rayons X à l'aide d'un diffractomètre PANalytical X'Pert Pro (Figure 5 gauche), qui dispose d'un montage Bragg-Brentano dans la configuration  $\theta$ - $\theta$  (Figure 5 droite). L'échantillon est horizontal et immobile. Le tube de rayons X et le détecteur tournent symétriquement d'un angle  $\theta$ , ce qui permet de respecter la condition de diffraction. La longueur d'onde utilisée est celle du cuivre  $K\alpha_1/K\alpha_2$  (1.540560/1.544390 Å, rapport d'intensité  $I_{\alpha_2}/I_{\alpha_1} \approx 0.5$ ). Le diffractomètre est muni d'un détecteur

<sup>7</sup> R.D. Shannon, *Acta Cryst.*, **A32** (1976) 751.

<sup>8</sup> B.T.M. Willis, A.W. Pryor, " *Thermal Vibrations in Crystallography* ", Cambridge University Press, England (1975).



linéaire et est piloté par un système X'Pert data collector. Les diagrammes de diffraction obtenus sont exploités par le logiciel EVA et analysés à l'aide des bases de données cristallographiques PDF4+ et PDF4orga pour l'identification des composés connus présents dans l'échantillon.

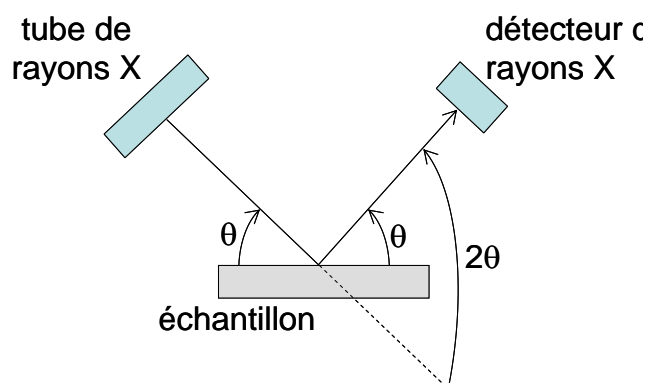


Figure 5 : Diffractomètre PANalytical X'Pert Pro (gauche) à une géométrie Bragg-Bretano (droite).

### 3.2.1 - Mode opératoire

Généralement, les diagrammes de diffraction de " routine " et " lents " sont enregistrés dans les domaines angulaires respectifs  $5-60^\circ$  et  $5-100^\circ$  en  $2\theta$  avec un pas de comptage de  $0.02^\circ(2\theta)$ . Les temps d'acquisition sont respectivement d'environ 12 min et 6 heures. Pour une analyse de routine ou une recherche de maille, la poudre est écrasée sur une plaque de verre dépoli.

## 3.3 - Microscopie électronique à balayage et spectroscopie par dispersion d'énergie

### 3.3.1 - Principe

La microscopie électronique est basée sur les interactions entre les électrons et la matière. Le rayonnement incident peut traverser l'échantillon ou être réémis (Figure 6). Lorsqu'une partie du faisceau d'électrons incidents est absorbée par la matière, les rayonnements réémis sont d'énergie moindre et peuvent être de différents types : électrons secondaires, rétrodiffusés, Auger et Rayons X. La microscopie électronique à balayage (MEB) permet d'imager l'échantillon par la détection des électrons secondaires pour la topographie. Certains microscopes disposent d'un détecteur d'électrons rétrodiffusés pour l'imagerie de contraste. A la sortie de l'échantillon trois types d'électrons sont distingués :

- les électrons transmis n'ayant pas interagi avec l'échantillon,
- les électrons diffusés élastiquement qui résultent de l'interaction des électrons incidents avec les atomes de l'échantillon,
- les électrons diffusés inélastiquement qui proviennent de l'interaction des électrons incidents avec les cortèges électroniques des atomes de l'échantillon.

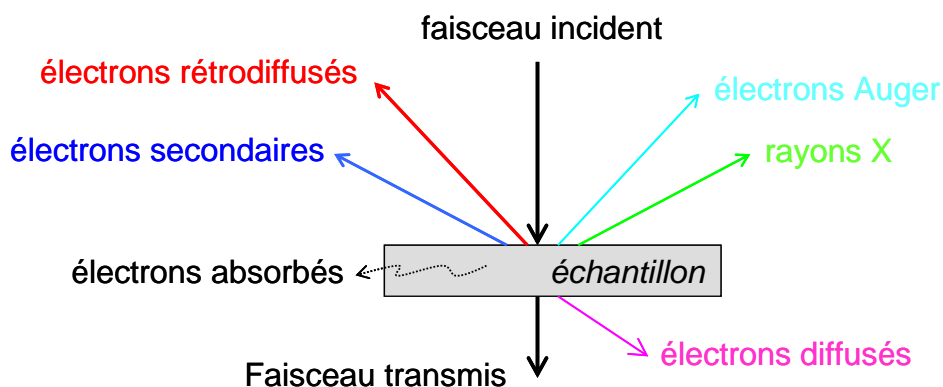


Figure 6 : Schéma des différentes interactions électron-matière.

### 3.3.2 - Appareillage

Les clichés de microscopie électronique à balayage ont été effectués avec un microscope JEOL, JSM 6510 LV équipé d'un spectromètre EDS OXFORD permettant l'analyse élémentaire à l'aide du logiciel Aztec.

## 3.4 - Spectrométrie $^{57}\text{Fe}$ Mössbauer

### 3.4.1 - Principe

Lorsqu'un photon  $\gamma$  est émis par la désexcitation d'un niveau nucléaire excité  $E_{\text{ex}}$  vers un niveau fondamental d'énergie  $E_f$ , il induit la transition opposée à un noyau absorbant du même isotope (état fondamental vers état excité). Ce phénomène, appelé résonance nucléaire, peut être perturbé par deux facteurs :

- *l'effet de recul*: lors de l'émission du photon  $\gamma$  le noyau émetteur recule avec une énergie  $E_r$ . Ainsi, l'énergie du photon émis n'est plus  $E_0$  mais plutôt  $E_0 - |E_r|$ . D'autre part, le noyau adsorbeur recule lors de l'absorption et l'énergie du photon absorbé est  $E_0 + |E_r|$ .

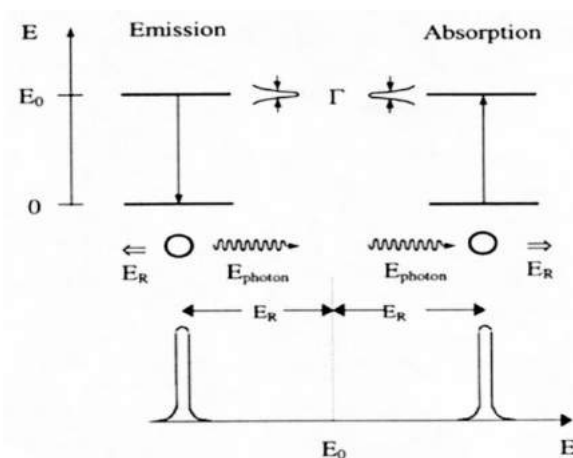


Figure 7 : Principe du recul du noyau.

- *l'élargissement Doppler* : cet effet est dû à l'agitation thermique des noyaux. Etant donné qu'il y a conservation de la quantité de mouvement et d'énergie,  $E = E_0 - E_r + D$  (où  $D = k.v.\cos\beta/c$ ,

avec une vitesse initiale non nulle, aléatoire en grandeur et en direction  $\beta$ ). Le décalage Doppler est proportionnel à la vitesse du noyau selon la direction d'émission du photon  $\gamma$ . En raison du caractère aléatoire de  $v$  et  $\beta$ , un élargissement des raies d'émission est observé.

L'absorption résonante devient importante lorsque  $E_r$  devient très faible et que les noyaux sont insérés dans un réseau solide, car les phénomènes d'émission et d'absorption s'effectuent sans recul des noyaux ni effet thermique donnant ainsi origine à l'effet Mössbauer. L'intensité des raies Mössbauer est reliée au coefficient  $f$ , ou facteur de Lamb-Mössbauer, qui correspond à la fraction d'oscillateurs pour lesquels la transition nucléaire s'effectue sans recul. Compte tenu du fait que l'effet Mössbauer est observable lorsque le noyau est figé dans une matrice, ce type d'analyse est restreint à des échantillons solides ou des solutions gelées.

Une autre limitation de la technique concerne les noyaux analysables. En effet, l'absorption résonante sans recul n'est pas réalisable pour tous les éléments du tableau périodique car il faut, d'une part, que l'émission s'effectue avec une très grande fraction sans recul (coefficient  $f$  élevé) et, d'autre part, que le rayonnement soit monochromatique.

De l'analyse des données, trois types d'interactions hyperfines peuvent être déduites :

- *le déplacement isomérique* ou *effet de taille* (en  $\text{mm.s}^{-1}$ ) : résulte du déplacement au cours de la transition des niveaux nucléaires par rapport à leurs valeurs théoriques. La taille des noyaux ainsi que leur densité électronique interviennent dans ce facteur. L'état de valence de l'atome Mössbauer peut être déterminé grâce à la valeur du déplacement isomérique  $\delta$ .

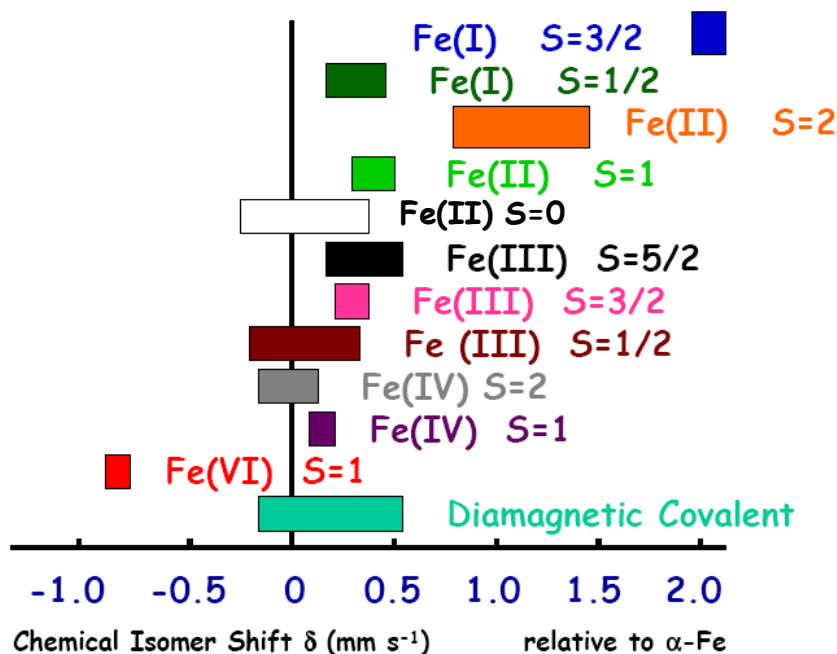


Figure 8 : Déplacements isomériques  $\delta$  caractéristiques des espèces du fer.

- *l'effet quadripolaire* ou *effet de forme du noyau* ( $\Delta EQ$  en  $\text{mm.s}^{-1}$ ) : traduit l'interaction des moments quadripolaires  $Q$  des noyaux et du gradient de champ électrique généré par les charges extérieures au noyau. Le gradient de champ est issu de deux contributions principales, la

distribution anisotrope dans la couche de valence de l'atome Mössbauer et la charge des ions entourant l'atome sonde en symétrie non cubique. Lorsqu'un gradient électrique existe, une levée partielle de la dégénérescence des niveaux excités est observée. Cela se traduit par l'apparition d'autant de sous-niveaux que de valeurs absolues du nombre quantique  $m_I$  ( $2I+1$ ).

- *l'effet d'interaction magnétique hyperfine* : l'origine des interactions magnétiques est due au couplage entre le champ magnétique effectif vu par le noyau et le moment magnétique nucléaire. Le champ magnétique entourant le noyau peut être décomposé en deux champs, le champ hyperfin ( $B_{hf}$ ) et le champ extérieur. L'action d'un champ magnétique mène à une complète levée de la dégénérescence pour le niveau excité aussi bien que pour le niveau fondamental, dégénérés en quatre et deux sous-niveaux respectivement. Pour le noyau  $^{57}\text{Fe}$  la dégénérescence des niveaux est totalement levée et huit transitions sont possibles, selon la théorie de Zeeman, cependant deux d'entre elles sont interdites par la règle de sélection ( $\Delta m = 0 \pm 1$ ). Le spectre présente la forme d'un sextuplet, l'écart entre les raies externes traduisant la valeur du champ hyperfin ( $\text{mm.s}^{-1}$ ).

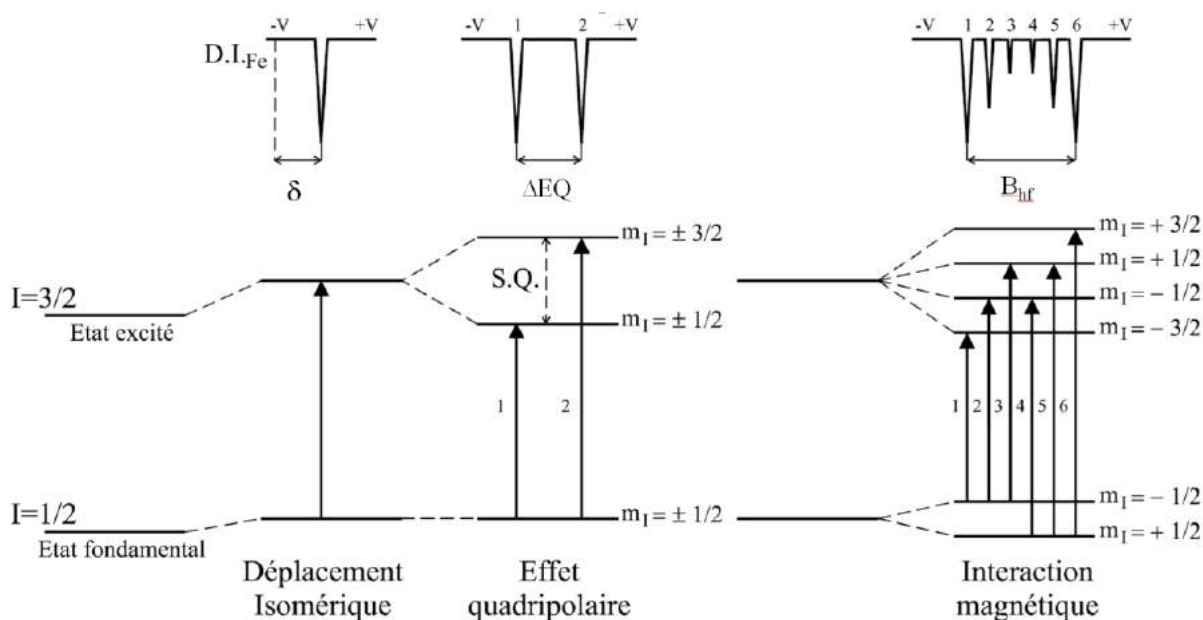


Figure 9 : Interactions électriques et magnétiques pour un noyau de  $^{57}\text{Fe}$ .

### 3.4.2 - Appareillage

Les études ont été effectuées sur un spectromètre Mössbauer en géométrie de transmission, constitué d'une source  $\gamma^{57}\text{Co/Rh}$  925 MBq montée sur un module d'accélération constante et d'un détecteur. Les mesures ont été effectuées à 300 K et 77 K à l'aide d'un cryostat.

### 3.4.3 - Mode opératoire

Les échantillons contenant environ  $5 \text{ mg Fe/cm}^2$  sont disposés sur un porte-échantillon sous forme d'une fine couche. Lorsque la quantité d'échantillon disponible ne permet pas d'atteindre les  $5 \text{ mg Fe.cm}^{-2}$ , le faisceau est focalisé sur l'échantillon à l'aide d'un masque en plomb.

L'exploitation des données est effectuée avec le programme MOSFIT, en intégrant les composantes quadripolaires avec des profils Lorentziens. La référence pour la valeur des déplacements isomériques est celle de  $\alpha$ -Fe à 300 K.

### 3.5 - Magnétométrie SQUID

#### 3.5.1 - Principe

Les magnétomètres sont des instruments permettant de mesurer les propriétés magnétiques des matériaux. L'analyse du comportement magnétique en fonction du champ magnétique appliqué ou de la température permet de déterminer non seulement la nature magnétique de l'échantillon (ferro-/antiferro-/ferrimagnétique, paramagnétique...) mais aussi d'estimer la valence et l'état de spin des ions métalliques. D'autre part, il est possible de mettre en évidence des transitions de spin et des comportements magnétiques particuliers tels que la frustration magnétique. S'imposant depuis sa découverte comme le magnétomètre le plus sensible, le SQUID (*Superconducting Quantum Interference Device*) est un dispositif permettant la détection de champs magnétiques extrêmement faibles ( $10^{-10}$  Oersted).

L'appareil est constitué d'un anneau supraconducteur et d'une ou plusieurs séries de spires, interrompues par des jonctions Josephson. Le déplacement d'un échantillon magnétique entre les spires de la boucle supraconductrice induit un courant  $i$  qui génère à son tour un flux magnétique détecté par le SQUID. Ce dispositif permet d'étudier avec sensibilité la variation de l'aimantation en fonction de la température ainsi que d'effectuer des cycles d'hystérèse.

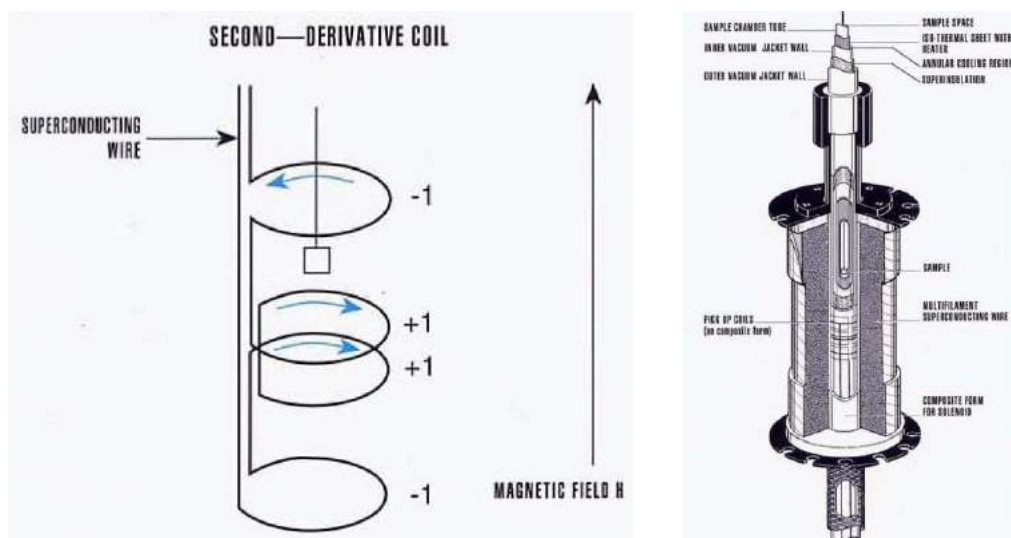


Figure 10 : Boucles supraconductrices et chambre à échantillon d'un magnétomètre SQUID.

#### 3.5.2 - Appareillage

Les mesures ont été effectuées sur un magnétomètre Quantum Design MPMS SQUID, sous un champ de 0.1 T et 1 T dans une gamme de température comprise entre 2 to 300 K. Des cycles consécutifs, refroidissement sans champ ou *zero-field cooled* (ZFC) et refroidissement sous

champ ou *field cooled* (FC), ont été effectués et les contributions diamagnétiques et de *background* (porte échantillon) ont été corrigées.<sup>9</sup>



Figure 11 : Magnétomètre SQUID Quantum Design MPMS (gauche); chambre d'introduction de l'échantillon (droite).

### 3.5.3 - Mode opératoire

L'échantillon finement broyé est placé dans une capsule en polycarbonate et installé à l'extrémité d'une tige métallique qui sera introduite en position verticale dans la chambre échantillon. La première mesure est réalisée en refroidissant l'échantillon sans qu'un champ magnétique soit appliqué, mesure typiquement appelée *zero-field cooled*. Lorsque l'échantillon est à 2 K, un champ de 1 T est appliqué et l'aimantation est mesurée pendant que l'échantillon est réchauffé à température ambiante. Enfin, un deuxième cycle de refroidissement/chauffage et mesure est enregistré en maintenant le champ de 1 T, mesure nommée *field cooled*.

Les mesures ont également été effectuées sous un champ de 0.1 T pour certains échantillons, afin de démontrer la dépendance du comportement magnétique en fonction de la force du champ appliqué.



Figure 12 : Capsule en polycarbonate avec l'échantillon  $\text{Fe}_2(\text{H}_{0.67}\text{bdt})_3$ .

<sup>9</sup> G. A. Bain and J. F. Berry, *J. Chem. Educ.*, 2008, **85**, 532-536.



## 4 - Méthodes de caractérisation thermique

### 4.1 - Analyse Thermo-Gravimétrique (ATG)

#### 4.1.1 - Principe

La variation de masse d'un composé, soumis à un régime de température, est mesurée. Elle rend compte de réactions chimiques telles que la décomposition, la désorption, l'oxydation. Les appareils commercialisés sont souvent basés sur un mécanisme à fléau qui consiste à mesurer la force nécessaire pour maintenir le fléau horizontal lors de la variation de masse de l'échantillon. Cette force est estimée par le courant électrique circulant dans la bobine d'un moteur électromagnétique.

#### 4.1.2 - Appareillage

L'appareillage disponible au laboratoire est un analyseur thermique Setaram TG-DTA 92 (Figure 13). Il se compose d'un four permettant de gérer la température, d'un thermocouple et d'une balance à fléau auquel est suspendu l'échantillon. L'ensemble est couplé à un ordinateur qui assure le pilotage et permet le traitement des données.

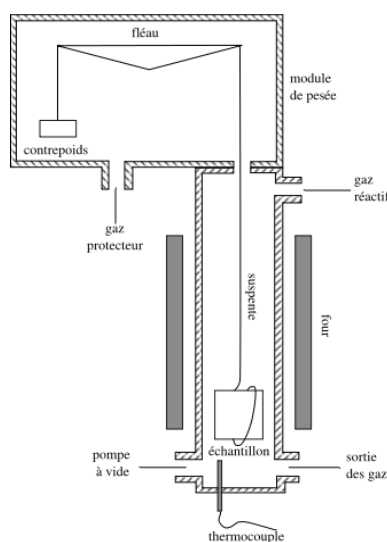


Figure 13 : Schéma et photo d'une ATG de type Sétaram TG-DTA 92.

La nacelle qui contient l'échantillon est en platine. L'atmosphère peut être contrôlée (vide, argon, azote ou air). La programmation de la température en fonction du temps est variable puisqu'elle peut être linéaire ou modulée. Une descente en température programmée peut être régulée en imposant un écoulement d'eau dans le circuit de refroidissement.

#### 4.1.3 - Mode opératoire

La nacelle est tarée dans les conditions de l'expérience (atmosphère...). L'échantillon à analyser est broyé puis introduit dans la nacelle pour avoir une masse comprise entre 10 et 20 mg.

Les mesures sont effectuées le plus souvent sous air. La gamme de température s'étale entre la température ambiante et 900°C pour une vitesse de montée de 2°C.min<sup>-1</sup>.

## **4.2 - Thermodiffraction des rayons X**

### **4.2.1 - Principe**

Le montage d'un four sur le diffractomètre de poudre permet de suivre l'évolution structurale par diffraction des rayons X en fonction de la température. Il est ainsi possible d'observer l'apparition de nouvelles phases, leur domaine d'existence et dans certains cas favorables, de déterminer leur structure.

### **4.2.2 - Appareillage**

Le diffractomètre est décrit au paragraphe 3.2. La chambre à haute température est de type Anton Parr HTK 1200 (Figure 14). Diverses atmosphères, argon ou air, dans la large gamme de température (25-1200°C) sont possibles. Le porte échantillon est en alumine.



*Figure 14 : four Anton Parr HTK 1200.*

### **4.2.3 - Mode opératoire**

Le solide est placé et aplani de manière homogène sur le porte échantillon. Une plaque de platine intermédiaire peut être introduite dans le porte échantillon afin de réduire la quantité de poudre nécessaire. Des diagrammes de diffraction rapides, tous les 20°C dans le domaine angulaire 5-60°, suffisent généralement pour observer le comportement thermique des phases intermédiaires.



## Annexe II

Coordonnées atomiques et paramètres  
équivalents de déplacement atomique et  
distances interatomiques des PCs



## 1 - PCs à base de 5-aminotétrazole

### 1.1 - [Hdma]·(ZnFe<sup>III</sup>(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>F<sub>6</sub>) (1)

Tableau A1 : Coordonnées atomiques et paramètres de déplacement atomique.

Atomes	Positions de Wyckoff	$\tau$	x	y	z	B <sub>eq</sub> (Å <sup>2</sup> )
Zn(1)	4a	1	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	1.34(1)
Fe(1)	4b	1	$\frac{1}{2}$	1	$\frac{1}{2}$	1.22(1)
F(1)	8f	1	$\frac{1}{2}$	0.75807(14)	0.54850(9)	1.74(2)
F(2)	16h	1	0.63263(9)	0.92799(12)	0.41644(6)	2.01(2)
OW(1)	16h	1	0.36375(10)	0.42652(14)	0.59642(7)	1.83(2)
C(1)	8g	1	-0.1190(3)	1.2453(4)	$\frac{3}{4}$	3.52(6)
N(1)	4c	1	0	1.1355(4)	$\frac{3}{4}$	2.63(5)

### 1.2 - [Hdma]·[Hgua]<sub>2</sub>·(Fe<sup>III</sup>F<sub>6</sub>)·H<sub>2</sub>O (2)

Tableau A2 : Coordonnées atomiques et paramètres de déplacement atomique.

Atomes	Positions de Wyckoff	$\tau$	x	y	z	B <sub>eq</sub> (Å <sup>2</sup> )
Fe(1)	8c	1	0.97605(3)	0.11565(3)	0.638485(12)	1.74(1)
F(1)	8c	1	0.99096(14)	0.10268(16)	0.56614(6)	3.28(3)
F(2)	8c	1	0.95155(15)	-0.06716(14)	0.64222(6)	3.07(3)
F(3)	8c	1	0.95587(14)	0.12356(13)	0.71084(5)	2.97(3)
F(4)	8c	1	0.79436(14)	0.14207(13)	0.63242(6)	3.06(3)
F(5)	8c	1	1.15488(13)	0.08957(14)	0.64457(5)	2.73(2)
F(6)	8c	1	1.00313(14)	0.29613(14)	0.63552(6)	3.26(3)
C(1)	8c	1	1.2194(2)	-0.1733(2)	0.55401(9)	2.45(4)
N(1)	8c	1	1.2862(2)	-0.2639(2)	0.53172(8)	3.71(5)
N(2)	8c	1	1.2435(2)	-0.1417(2)	0.60088(9)	3.29(5)
N(3)	8c	1	1.1278(2)	-0.1139(2)	0.52914(9)	3.44(5)
C(2)	8c	1	0.3049(2)	0.0902(2)	0.25859(9)	2.48(4)
N(4)	8c	1	0.2581(2)	-0.0172(2)	0.24086(9)	3.46(5)
N(5)	8c	1	0.4060(2)	0.1439(2)	0.23759(9)	3.58(5)
N(6)	8c	1	0.2499(2)	0.1473(2)	0.29725(9)	3.35(5)
O(1)W	8c	1	0.2337(2)	0.1539(2)	0.42913(8)	4.09(4)
N(7)	8c	1	0.93751(19)	0.53629(19)	0.61664(9)	2.78(4)
C(3)	8c	1	0.9712(3)	0.5581(4)	0.56329(13)	4.94(7)
C(4)	8c	1	1.0130(3)	0.6135(3)	0.65184(14)	4.02(6)

**1.3 -  $[\text{Hdma}]_2 \cdot [\text{Hqua}] \cdot [\text{NH}_4] \cdot (\text{ZnFe}^{\text{III}}\text{F}_5(\text{amtetraz})_2)_2$  (3)**

Tableau A3 : Coordonnées atomiques et paramètres de déplacement atomique.

Atomes	Positions de Wyckoff	$\tau$	x	y	z	$B_{\text{eq}} (\text{\AA}^2)$
Zn(1)	8f	1	0.25186(6)	0.4937(2)	0.75123(9)	3.4(2)
Fe(1)	8f	1	0.40355(7)	0.1709(3)	0.56670(11)	3.2(2)
F(1)	8f	1	0.2495(3)	0.2444(11)	0.8172(4)	3.5(2)
F(2)	8f	1	0.4541(3)	0.1269(13)	0.6636(5)	4.6(3)
F(3)	8f	1	0.4161(3)	0.4537(11)	0.5754(4)	3.5(2)
F(4)	8f	1	0.4496(3)	0.1300(16)	0.5083(5)	5.3(3)
F(5)	8f	1	0.3844(4)	-0.0975(13)	0.5580(5)	5.0(3)
N(1)	8f	1	0.1971(4)	0.1421(16)	0.6536(6)	3.3(3)
N(2)	8f	1	0.1988(4)	0.3466(15)	0.6566(6)	3.3(3)
N(3)	8f	1	0.1699(4)	0.4198(17)	0.5925(6)	3.5(3)
N(4)	8f	1	0.3517(4)	0.2329(15)	0.4535(6)	2.9(3)
N(5)	8f	1	0.1553(5)	-0.0940(17)	0.5602(7)	4.6(4)
C(1)	8f	1	0.1654(4)	0.0957(19)	0.5844(7)	3.0(3)
N(6)	8f	1	0.3531(4)	0.2299(15)	0.6390(6)	3.2(3)
N(7)	8f	1	0.3312(4)	0.0692(15)	0.6642(6)	3.3(3)
N(8)	8f	1	0.3029(4)	0.1405(15)	0.7024(6)	3.1(3)
N(9)	8f	1	0.3048(4)	0.3471(15)	0.7054(6)	3.2(3)
N(10)	8f	1	0.3501(5)	0.5860(17)	0.6567(9)	5.1(4)
C(2)	8f	1	0.3366(4)	0.3926(19)	0.6667(7)	2.8(3)
C(3)	4e	1	0	-0.130(3)	$\frac{1}{4}$	5.0(5)
N(11)	4e	1	0	0.065(4)	$\frac{1}{4}$	6.4(5)
N(12)	8f	1	0.0265(6)	-0.224(2)	0.3135(10)	5.8(4)
N(13)	8f	1	0.0432(7)	0.657(4)	0.5959(14)	9.9(7)
C(4)	8f	1	0.0436(14)	0.849(4)	0.579(2)	13(2)
C(5)	8f	1	0.0753(10)	0.586(5)	0.6665(17)	10.0(0.8)
N(14)	8f	0.5	0.2393(12)	0.628(8)	0.486(2)	12(2)

**1.4 -  $[\text{Hdma}]_2 \cdot (\text{Zn}_{1.6}\text{Fe}^{\text{II}}_{0.4}\text{Fe}^{\text{III}}\text{F}_6(\text{amtetraz})_3)$  (4)**

Tableau A4 : Coordonnées atomiques et paramètres de déplacement atomique.

Atomes	Positions de Wyckoff	$\tau$	x	y	z	$B_{\text{eq}} (\text{\AA}^2)$
Fe(2)	2a	1	1.24739(9)	0.24548(14)	0.49570(6)	0.96(1)
Zn(1)/Fe(1)	2a	0.6/0.4	0.49483(7)	0.59155(6)	-0.00549(6)	0.72(1)
Zn(2)	2a	1	0.95027(5)	0.40171(8)	-0.00328(7)	0.89(1)
F(1)	2a	1	1.1076(4)	0.1489(6)	0.4862(3)	2.01(8)
F(2)	2a	1	1.1868(4)	0.5178(6)	0.4646(3)	1.67(6)
F(3)	2a	1	1.3077(4)	-0.0230(6)	0.5233(3)	1.69(6)
F(4)	2a	1	1.3867(3)	0.3447(6)	0.5033(3)	1.85(6)
F(5)	2a	1	0.9701(5)	0.1560(6)	-0.0771(3)	2.20(8)
F(6)	2a	1	0.4758(3)	0.3436(5)	0.0714(3)	1.11(5)
N(1)	2a	1	1.1755(5)	0.1872(9)	0.3188(4)	1.09(8)

N(2)	2a	1	1.1246(5)	0.3420(8)	0.2431(4)	1.26(7)
N(3)	2a	1	1.0771(5)	0.2639(8)	0.1439(4)	1.13(6)
N(4)	2a	1	1.0919(4)	0.0554(8)	0.1493(4)	1.02(9)
N(5)	2a	1	1.1892(5)	-0.1731(9)	0.3013(4)	1.56(9)
C(1)	2a	1	1.1525(5)	0.0138(9)	0.2586(5)	0.93(9)
N(6)	2a	1	0.8031(4)	0.3564(6)	0.0013(5)	1.03(6)
N(7)	2a	1	0.7378(4)	0.5155(7)	-0.0004(6)	1.11(6)
N(8)	2a	1	0.6490(4)	0.4449(6)	0.0050(5)	1.09(6)
N(9)	2a	1	0.6519(4)	0.2397(7)	0.0091(4)	0.92(6)
N(10)	2a	1	0.7843(6)	-0.0088(9)	0.0124(7)	2.0(9)
C(2)	2a	1	0.7470(5)	0.1893(9)	0.0061(7)	1.1(8)
N(11)	2a	1	1.3152(4)	0.3043(7)	0.6682(4)	1.1(9)
N(12)	2a	1	1.3547(5)	0.1525(8)	0.7447(4)	1.2(1)
N(13)	2a	1	1.4033(4)	0.2330(8)	0.8441(4)	0.9(8)
N(14)	2a	1	1.3991(4)	0.4374(8)	0.8388(4)	1.0(8)
N(15)	2a	1	1.3183(5)	0.6698(9)	0.6835(5)	1.7(2)
C(3)	2a	1	1.3435(5)	0.4802(9)	0.7283(5)	1.0(9)
N(1)A	2a	1	0.9594(5)	0.5920(11)	0.3599(4)	2.0(9)
C(1)A	2a	1	0.9318(6)	0.7793(13)	0.2899(7)	2.7(2)
C(1)B	2a	1	0.9000(6)	0.4072(16)	0.2941(6)	2.6(2)
N(2)A	2a	1	1.4641(5)	0.3798(10)	0.3588(4)	1.91(9)
C(2)A	2a	1	1.4095(7)	0.5642(13)	0.2880(7)	2.6(2)
C(2)B	2a	1	1.4295(7)	0.1874(13)	0.2945(8)	2.7(2)

### 1.5 - [Hdma]·(Zn<sub>4</sub>F<sub>5</sub>(amtetraz)<sub>4</sub>) (5)

Tableau A5 : Coordonnées atomiques et paramètres de déplacement atomique.

Atomes	Positions de Wyckoff	$\tau$	x	y	z	B <sub>eq</sub> (Å <sup>2</sup> )
Zn(1)	2n	1	0.29709(13)	½	0.59708(10)	0.67(2)
Zn(2)	1a	1	0	0	0	0.74(2)
Zn(3)	1d	1	½	0	0	1.22(2)
F(1)	2m	1	0.2579(7)	0	1.1383(5)	0.88(7)
F(2)	2n	1	0.3852(7)	½	0.3822(6)	0.96(7)
F(3)	1f	1	0.0000	½	½	1.03(9)
N(1)	4o	1	0.1415(7)	0.1557(5)	0.8626(5)	0.74(6)
N(2)	4o	1	0.4157(7)	0.2550(5)	0.7767(6)	1.02(7)
N(3)	4o	1	0.3480(7)	0.1557(5)	0.8610(5)	0.84(7)
N(4)	4o	1	0.2530(7)	0.3241(4)	0.7171(5)	0.84(6)
C(1)	4o	1	0.0856(8)	0.2612(6)	0.7728(7)	0.92(8)
N(5)	4o	1	-0.1095(8)	0.2952(6)	0.7376(7)	2.4(2)
C(2)	1g	1	0.5000(8)	0.0000(6)	1.5000(7)	5.6(7)
C(3)	2m	0.5	0.1570(8)	0.0000(6)	1.5067(7)	2.5(4)
N(6)	4o	0.25	0.3518(8)	0.0506(6)	1.4373(7)	1.9(4)

**1.6 -  $[\text{Hdma}] \cdot (\text{Fe}_4^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}\text{F}_8(\text{H}_2\text{O})_2(\text{amtetraz})_4)$  (6)**

Tableau A6 : Coordonnées atomiques et paramètres de déplacement atomique.

Atomes	Positions de Wyckoff	$\tau$	x	y	z	$B_{\text{eq}}(\text{\AA}^2)$
Fe(1)	1d	1	$\frac{1}{2}$	0	0	3.34(8)
Fe(2)	1a	1	0	0	0	3.24(8)
Fe(3)	2l	1	$\frac{1}{2}$	0.36593(9)	$\frac{1}{2}$	1.83(3)
Fe(4)	1f	1	0	0.5000	$\frac{1}{2}$	2.16(5)
F(1)	2m	1	0.190(2)	$\frac{1}{2}$	-0.1361(7)	3.1(2)
F(2)	4o	1	0.2041(9)	0.3842(4)	0.5206(12)	5.1(2)
F(3)/OW(3)	2n	0.5/0.5	0.587(2)	$\frac{1}{2}$	0.6606(9)	3.5(2)
F(4)/OW(4)	2n	0.5/0.5	0.044(2)	$\frac{1}{2}$	0.7241(12)	5.9(4)
N(1)	4o	1	0.209(2)	0.1248(7)	0.1406(12)	4.3(4)
N(2)	4o	1	0.418(2)	0.1234(7)	0.1468(10)	4.7(3)
N(3)	4o	1	0.522(2)	0.1964(7)	0.2489(11)	4.3(3)
N(4)	4o	1	0.399(2)	0.2479(4)	0.3127(8)	3.6(2)
N(5)	4o	1	-0.0029(16)	0.2336(8)	0.2700(16)	5.6(3)
C(1)	4o	1	0.204(2)	0.2018(8)	0.2425(12)	3.9(3)
C(1)A	2j	0.5	$\frac{1}{2}$	0.401(3)	0	3.5(6)
N(1)A	2n	0.25	0.457(8)	$\frac{1}{2}$	-0.107(6)	2.8(9)
C(2)A	2m	0.50	0.185(3)	0	-0.503(4)	2.1(3)
N(2)A	4o	0.125	0.003(11)	0.044(4)	-0.446(6)	2.4(9)

**1.7 -  $[\text{Hdma}]_{1.5} \cdot (\text{Fe}_{4.5}^{\text{II}}\text{Fe}_{0.5}^{\text{III}}\text{F}_7(\text{H}_2\text{O})(\text{HCOO})(\text{amtetraz})_4)$  (7)**

Tableau A7 : Coordonnées atomiques et paramètres de déplacement atomique.

Atomes	Positions de Wyckoff	$\tau$	x	y	z	$B_{\text{eq}}(\text{\AA}^2)$
Fe(1)	1d	1	$\frac{1}{2}$	0	0	1.24(2)
Fe(2)	1a	1	0	0	0	1.11(2)
Fe(3)	2l	1	$\frac{1}{2}$	0.36653(6)	$\frac{1}{2}$	1.29(2)
Fe(4)	1f	1	0	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	1.46(2)
F(1)	2m	1	0.8042(5)	0	0.1388(4)	1.76(6)
F(2)	4o	1	0.2183(4)	0.38055(18)	0.5425(3)	2.16(4)
F(3)/OW(3)	2n	0.25/0.75	0.6061(6)	$\frac{1}{2}$	0.6660(5)	2.03(6)
F(4)/OW(4)	2n	0.25/0.75	-0.0035(8)	$\frac{1}{2}$	0.2577(5)	3.53(9)
N(1)	4o	1	0.7972(5)	0.1250(3)	0.8589(4)	1.64(6)
N(2)	4o	1	0.5890(5)	0.1212(3)	0.8501(4)	1.65(6)
N(3)	4o	1	0.4812(5)	0.1927(3)	0.7506(4)	1.84(6)
N(4)	4o	1	0.6162(5)	0.2471(3)	0.6892(4)	1.60(6)
C(1)	4o	1	0.8082(6)	0.2050(3)	0.7593(5)	1.76(6)
N(5)	4o	1	0.9897(6)	0.2360(4)	0.7306(6)	4.1(2)
C(4)	2n	0.50	0.176(2)	$\frac{1}{2}$	0.2290(18)	3.4(3)
C(1)A	2j	0.75	$\frac{1}{2}$	0.4010(7)	0	3.9(3)
N(1)A	2n	0.375	0.437(2)	$\frac{1}{2}$	0.9086(17)	2.8(3)
C(2)A	2m	$\frac{3}{4}$	-0.1875(16)	0	0.5031(11)	3.6(3)
N(2)A	4o	0.1875	-0.050(4)	-0.0477(18)	0.460(2)	3.5(5)

**1.8 - ZnF<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)(Hamtetraz) (8)**

Tableau A8 : Coordonnées atomiques et paramètres de déplacement atomique.

Atomes	Positions de Wyckoff	$\tau$	x	y	z	B <sub>eq</sub> (Å <sup>2</sup> )
Zn(1)	4a	1	-0.0036(12)	0.15934(6)	0.74913(4)	1.21(1)
F(1)	4a	1	0.3116(4)	0.2124(4)	0.7942(2)	1.56(6)
F(2)	4a	1	0.0149(5)	-0.0894(3)	0.82445(16)	1.59(5)
Ow(1)	4a	1	-0.3284(5)	0.0942(5)	0.7079(3)	1.69(6)
N(1)	4a	1	0.0939(6)	0.0123(6)	0.6206(3)	1.34(7)
N(2)	4a	1	0.1008(7)	-0.1848(6)	0.6207(3)	1.46(8)
N(3)	4a	1	0.1377(8)	-0.2507(6)	0.5340(3)	2.08(9)
N(4)	4a	1	0.1593(7)	-0.0942(6)	0.4760(3)	1.70(7)
N(5)	4a	1	0.1411(7)	0.2505(7)	0.4964(3)	2.39(9)
C(1)	4a	1	0.1313(7)	0.0663(7)	0.5285(3)	1.16(8)

**1.9 - ZnF<sub>2</sub>(Hamtetraz)<sub>2</sub> (9)**

Tableau A9 : Coordonnées atomiques et paramètres de déplacement atomique.

Atomes	Positions de Wyckoff	$\tau$	x	y	z	B <sub>eq</sub> (Å <sup>2</sup> )
Zn(1)	2a	1	0	0	0	1.13(9)
F(1)	4e	1	0.4422(5)	0.94866(13)	-0.11753(16)	1.37(2)
N(1)	4e	1	0.0058(8)	0.7161(2)	0.2283(3)	1.89(3)
N(2)	4e	1	0.0813(10)	0.6750(2)	0.1108(3)	2.20(4)
N(3)	4e	1	0.0915(8)	0.7561(2)	0.0321(3)	1.74(3)
N(4)	4e	1	0.0238(7)	0.85153(17)	0.0945(2)	1.29(2)
N(5)	4e	1	-0.0986(9)	0.8945(3)	0.3137(3)	2.14(4)
C(1)	4e	1	-0.0302(7)	0.8250(2)	0.2179(3)	1.33(3)

**1.10 - Zn<sub>3</sub>F<sub>5</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>(amtetraz) (10)**

Tableau A10 : Coordonnées atomiques et paramètres de déplacement atomique.

Atomes	Wyckoff position	$\tau$	x	y	z	B <sub>eq</sub> (Å <sup>2</sup> )
Zn(1)	8h	1	0	0.38588(6)	0	1.01(2)
Zn(2)	16m	1	0	0.32316(4)	0.13897(3)	0.99(2)
F(1)	16m	1	0	0.2984(3)	0.05690(17)	1.64(6)
F(2)	16m	1	-½	0.3000(3)	0.14178(17)	1.37(6)
F(3)	8h	1	½	0.3790(4)	0	1.71(10)
Ow(1)	16m	1	0	0.3396(3)	0.21725(19)	1.36(7)
N(1)	16m	1	0	0.4630(3)	-0.0660(2)	1.09(7)
N(2)	16m	1	0	0.4362(4)	-0.1172(2)	1.50(9)
C(1)	8i	1	0	½	-0.1470(4)	1.82(2)
N(3)	8i	1	0	½	-0.1998(4)	4.82(4)

**1.11 -  $[\text{NH}_4] \cdot (\text{Zn}_4\text{F}_5(\text{amtetraz})_4) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (11)**

Tableau A11 : Coordonnées atomiques et paramètres de déplacement atomique.

Atomes	Positions de Wyckoff	$\tau$	x	y	z	$B_{\text{eq}}(\text{\AA}^2)$
Zn(1)	2a	1	0	0	0	0.90(2)
Zn(2)	4e	1	0.20289(12)	0.45774(4)	0.95190(6)	1.18(2)
Zn(3)	2b	1	$\frac{1}{2}$	0	0	0.85(2)
F(1)	2d	1	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	0	1.9(1)
F(2)	4e	1	0.1108(5)	0.5520(3)	0.0607(3)	1.49(6)
F(3)	4e	1	0.2464(5)	-0.0655(3)	0.9359(3)	1.17(6)
N(1)	4e	1	0.2475(7)	0.3049(3)	0.9750(4)	1.31(8)
N(2)	4e	1	0.0820(8)	0.2405(4)	0.9789(4)	1.47(9)
N(3)	4e	1	0.01500(7)	0.1474(4)	0.9854(4)	1.23(8)
N(4)	4e	1	0.3542(7)	0.1465(4)	0.9851(4)	1.12(8)
C(1)	4e	1	0.4090(9)	0.2438(5)	0.9793(5)	1.3(1)
N(5)	4e	1	0.6041(9)	0.2780(5)	0.9740(8)	3.87(2)
N(6)	4e	1	0.2461(10)	0.5016(3)	0.8051(4)	1.27(8)
N(7)	4e	1	0.0801(9)	0.5060(4)	0.7400(5)	1.4(1)
N(8)	4e	1	0.1515(8)	0.5136(5)	0.6464(5)	1.2(9)
N(9)	4e	1	0.3538(8)	0.5174(4)	0.6481(4)	1.0(1)
C(2)	4e	1	0.4044(11)	0.5090(5)	0.7443(6)	1.4(1)
N(10)	4e	1	0.6041(11)	0.5075(7)	0.7776(5)	3.2(2)
N(11)	4e	0.25	-0.222(2)	0.7451(12)	0.7710(13)	11.0(4)
N(12)	4e	0.25	0.160(2)	-0.2113(13)	0.7674(13)	11.0(4)
Ow(1)	4e	0.75	-0.222(2)	0.7451(12)	0.7710(13)	11.0(4)
Ow(2)	4e	0.75	0.160(2)	-0.2113(13)	0.7674(13)	11.0(4)

**1.12 -  $\text{Zn}_4\text{F}_4(\text{amtetraz})_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (12)**

Tableau A12 : Coordonnées atomiques et paramètres de déplacement atomique.

Atomes	Positions de Wyckoff	$\tau$	x	y	z	$B_{\text{eq}}(\text{\AA}^2)$
Zn(1)	8b	1	0.16646(8)	0.24580(7)	0.24626(4)	1.60(2)
Zn(2)	8b	1	0.25374(8)	-0.00635(7)	0.28671(4)	1.41(2)
Zn(3)	8b	1	0.25029(7)	0.37567(7)	0.51572(5)	1.45(2)
Zn(4)	8b	1	0.32286(7)	0.12581(6)	0.51689(4)	1.41(2)
F(1)	8b	1	0.2784(5)	0.1406(4)	0.2640(2)	2.22(10)
F(2)	8b	1	0.2726(4)	0.3445(4)	0.2760(2)	2.50(11)
F(3)	8b	1	0.2131(4)	0.0213(3)	0.5425(2)	1.60(9)
F(4)	8b	1	0.2140(4)	0.2305(4)	0.4915(2)	1.93(10)
N(1)	8b	1	0.2813(6)	0.0076(5)	0.3614(3)	2.03(14)
N(2)	8b	1	0.2638(7)	-0.0748(6)	0.3942(3)	2.53(2)
N(3)	8b	1	0.2803(7)	-0.0470(5)	0.4418(3)	1.85(13)
N(4)	8b	1	0.3089(6)	0.0545(5)	0.4434(3)	1.92(13)
C(1)	8b	1	0.3065(8)	0.0864(7)	0.3935(4)	2.37(2)



N(5)	8b	1	0.3282(11)	0.1828(6)	0.3766(4)	5.68(4)
N(6)	8b	1	0.1868(6)	0.2411(5)	0.1686(3)	1.86(13)
N(7)	8b	1	0.1676(6)	0.3236(5)	0.1380(3)	1.96(15)
N(8)	8b	1	0.1837(7)	0.2948(5)	0.0903(3)	1.86(13)
N(9)	8b	1	0.2148(7)	0.1946(5)	0.0888(3)	1.92(13)
C(2)	8b	1	0.2158(8)	0.1638(7)	0.1373(4)	2.05(2)
N(10)	8b	1	0.2410(9)	0.0658(6)	0.1524(4)	4.18(2)
N(11)	8b	1	0.0906(6)	0.4634(5)	0.2539(3)	1.66(13)
N(12)	8b	1	0.0525(6)	0.3662(5)	0.2522(3)	1.48(12)
C(3)	4a	1	0	0.5233(8)	0.2551(5)	1.97(2)
N(13)	4a	1	0	0.6266(8)	0.2568(6)	3.79(3)
N(14)	8b	1	0.0904(6)	0.0259(5)	0.2736(3)	1.88(14)
N(15)	8b	1	0.0536(6)	0.1218(5)	0.2604(3)	1.56(13)
C(4)	4a	1	0	-0.0293(9)	0.2814(5)	1.82(2)
N(16)	4a	1	0	-0.1297(7)	0.2956(6)	3.87(3)
N(17)	8b	1	0.0905(5)	0.4126(5)	0.5354(3)	1.74(13)
N(18)	8b	1	0.0532(5)	0.5120(5)	0.5367(3)	1.42(12)
C(5)	4a	1	0	0.3540(10)	0.5339(5)	2.37(2)
N(19)	4a	1	0	0.2493(7)	0.5322(6)	3.32(2)
N(20)	8b	1	0.4106(6)	0.3404(5)	0.4925(3)	1.86(9)
N(21)	8b	1	0.4472(6)	0.2431(5)	0.4945(3)	1.36(13)
C(6)	4a	1	$\frac{1}{2}$	0.3998(9)	0.4924(5)	2.05(2)
N(22)	4a	1	$\frac{1}{2}$	0.5071(10)	0.4921(5)	3.40(2)
Ow(1)	8b	0.5	0.1196(17)	0.2489(14)	0.3440(7)	6.63(4)
Ow(2)	4a	0.5	0	0.132(2)	0.6543(10)	6.63(4)
Ow(3)	8b	0.25	0.040(3)	0.215(3)	0.3775(12)	6.63(4)

## 2 - PCs à base de H<sub>2</sub>bdt

### 2.1 - [Hdma]·(FeF(bdt)) (13a)

Tableau A13 : Coordonnées atomiques et paramètres de déplacement atomique.

Atomes	Positions de Wyckoff	$\tau$	x	y	z	B <sub>eq</sub> (Å <sup>2</sup> )
Fe(1)	8d	1	0.54121(4)	0.002549(15)	0.187733(16)	1.88(1)
Fe(2)	8d	1	0.28541(4)	-0.003514(14)	0.245880(16)	1.93(2)
F(1)	8d	1	0.19315(15)	-0.03005(6)	0.30452(6)	2.24(4)
F(2)	8d	1	0.38281(16)	0.02950(6)	0.19186(6)	2.30(4)
N(1)	8d	1	0.5587(3)	0.01821(10)	0.10650(10)	2.74(6)
N(2)	8d	1	0.6406(3)	0.00024(10)	0.07491(10)	2.85(6)
N(3)	8d	1	0.5091(3)	0.05651(12)	0.08438(11)	3.85(8)
N(4)	8d	1	0.5580(3)	0.06501(12)	0.03784(11)	3.96(8)
C(1)	8d	1	0.6368(3)	0.03014(13)	0.03298(12)	3.00(8)
C(2)	8d	1	0.7143(3)	0.02600(14)	-0.01207(12)	3.07(8)
C(3)	8d	1	0.6842(4)	0.04874(15)	-0.05902(13)	4.08(9)
C(4)	8d	1	0.7548(4)	0.04475(16)	-0.10173(13)	4.07(9)
C(5)	8d	1	0.8543(3)	0.01803(13)	-0.10010(12)	2.69(7)

C(6)	8d	1	0.8856(3)	-0.00335(14)	-0.05278(13)	3.66(8)
C(7)	8d	1	0.8164(3)	0.00073(14)	-0.00953(13)	3.70(8)
C(8)	8d	1	0.9229(3)	0.01209(12)	-0.14745(12)	2.57(7)
N(5)	8d	1	0.8773(2)	0.01019(9)	-0.19561(9)	2.18(5)
N(6)	8d	1	0.9670(2)	0.00423(9)	-0.22726(10)	2.21(5)
N(7)	8d	1	1.0616(2)	0.00273(10)	-0.19976(10)	2.51(6)
N(8)	8d	1	1.0366(3)	0.00778(11)	-0.14870(11)	3.12(7)
N(9)	8d	1	0.3620(2)	-0.07217(9)	0.21699(10)	2.21(5)
N(10)	8d	1	0.4555(3)	-0.06984(9)	0.18821(10)	2.42(5)
N(11)	8d	1	0.4878(3)	-0.11540(9)	0.17502(11)	2.95(6)
N(12)	8d	1	0.3309(3)	-0.11879(9)	0.22359(11)	2.98(6)
C(9)	8d	1	0.4107(3)	-0.14457(11)	0.19769(13)	2.99(8)
C(10)	8d	1	0.4110(4)	-0.19867(12)	0.19609(15)	3.95(9)
C(11)	8d	1	0.5000(5)	-0.22440(13)	0.1746(2)	6.3(2)
C(12)	8d	1	0.3238(4)	-0.22420(13)	0.21854(19)	5.8(2)
N(13)	8d	1	0.2197(2)	0.07006(9)	0.26479(10)	2.45(6)
N(14)	8d	1	0.1279(3)	0.07262(9)	0.29412(10)	2.54(6)
N(15)	8d	1	0.0972(3)	0.11948(10)	0.30093(12)	3.66(7)
N(16)	8d	1	0.2527(3)	0.11543(9)	0.25109(11)	3.06(6)
C(13)	8d	1	0.1754(3)	0.14477(12)	0.27363(14)	3.32(8)
C(14)	8d	1	0.1789(4)	0.19843(12)	0.27150(17)	4.17(9)
C(15)	8d	1	0.2788(8)	0.2243(3)	0.2699(4)	4.0(2)
C(16)	8d	1	0.0736(9)	0.2243(3)	0.2658(3)	3.7(2)
C(17)	8d	1	0.1327(9)	0.2248(4)	0.3088(4)	16.3(9)
C(18)	8d	1	0.2052(10)	0.2230(3)	0.2319(4)	10.0(6)
N(1)A	8d	1	0.8081(4)	0.09859(12)	0.60793(14)	5.91(1)
C(1)A	8d	1	0.8343(6)	0.1211(2)	0.5576(2)	8.8(2)
C(2)A	8d	1	0.7058(6)	0.1180(2)	0.6336(3)	9.7(3)
N(1)B	8d	1	0.3581(3)	0.12045(11)	0.14112(12)	3.9(8)
C(1)B	8d	1	0.2543(5)	0.10343(19)	0.1170(2)	7.19(2)
C(2)B	8d	1	0.3895(6)	0.17159(18)	0.1263(2)	9.87(3)

Tableau A14 : Distances interatomiques des molécules organiques dans [Hdma]·(FeF(bdt)).

N(1)-N(3)	1.319(4)	N(9)-N(10)	1.322(4)	C(14)-C(15)	1.367(9)
N(1)-N(2)	1.346(4)	N(9)-N(12)	1.328(3)	C(14)-C(16)	1.43(2)
N(2)-C(1)	1.345(4)	N(10)-N(11)	1.337(3)	C(15)-C(18)	1.299(2)
N(3)-N(4)	1.340(4)	N(11)-C(9)	1.334(4)	C(15)-C(15)	1.39(2)
N(4)-C(1)	1.329(4)	N(12)-C(9)	1.342(4)	C(15)-C(17)	1.98(2)
C(1)-C(2)	1.471(5)	C(9)-C(10)	1.470(4)	C(16)-C(17)	1.30(1)
C(2)-C(7)	1.381(5)	C(10)-C(12)	1.362(5)	C(16)-C(16)	1.39(2)
C(2)-C(3)	1.395(5)	C(10)-C(11)	1.371(6)	C(17)-C(17)	1.37(2)
C(3)-C(4)	1.374(5)	C(11)-C(11)	1.390(7)	C(18)-C(18)	1.45(2)
C(4)-C(5)	1.375(5)	C(12)-C(12)	1.402(7)	N(1)A-C(1)A	1.458(6)
C(5)-C(6)	1.391(5)	N(13)-N(14)	1.313(4)	N(1)A-C(2)A	1.465(6)
C(5)-C(8)	1.462(5)	N(13)-N(16)	1.338(3)	N(1)B-C(1)B	1.441(5)
C(6)-C(7)	1.375(5)	N(14)-N(15)	1.334(3)	N(1)B-C(2)B	1.485(5)
C(8)-N(8)	1.337(4)	N(15)-C(13)	1.342(4)		
C(8)-N(5)	1.343(4)	N(16)-C(13)	1.337(4)		
N(5)-N(6)	1.337(4)	C(13)-C(14)	1.459(4)		
N(6)-N(7)	1.313(4)	C(14)-C(18)	1.25(2)		
N(7)-N(8)	1.344(4)	C(14)-C(17)	1.31(2)		

2.2 - **[Hdma]·(Fe<sub>0.9</sub>Zn<sub>0.1</sub>F(bdf)) (13b)**

Tableau A15 : Coordonnées atomiques et paramètres de déplacement atomique.

Atomes	Positions de Wyckoff	$\tau$	x	y	z	B <sub>eq</sub> (Å <sup>2</sup> )
Fe(1)/Zn(1)	8b	0.8/0.2	0.54351(17)	0.00223(7)	0.18761(7)	2.95(5)
Fe(2)	8b	1	0.28741(17)	-0.00370(6)	0.24612(7)	2.59(5)
N(1)	8b	1	0.5583(12)	0.0181(4)	0.1074(4)	3.3(4)
N(2)	8b	1	0.6393(10)	0.0008(4)	0.0757(5)	3.2(3)
N(3)	8b	1	0.5091(12)	0.0562(5)	0.0867(5)	4.2(4)
N(4)	8b	1	0.5560(12)	0.0652(4)	0.0389(5)	4.2(4)
C(1)	8b	1	0.6378(16)	0.0316(6)	0.0343(6)	4.0(4)
C(2)	8b	1	0.7156(15)	0.0253(5)	-0.0118(6)	3.4(4)
C(3)	8b	1	0.6838(13)	0.0484(6)	-0.0598(6)	4.3(4)
C(4)	8b	1	0.7597(14)	0.0433(6)	-0.1018(5)	4.4(4)
C(5)	8b	1	0.8547(14)	0.0174(5)	-0.0988(6)	3.0(4)
C(6)	8b	1	0.8874(12)	-0.0030(6)	-0.0517(6)	4.7(4)
C(7)	8b	1	0.8170(13)	-0.0001(6)	-0.0081(6)	3.8(4)
C(8)	8b	1	0.9183(13)	0.0115(5)	-0.1468(6)	2.6(4)
N(5)	8b	1	0.8762(10)	0.0103(4)	-0.1962(4)	3.3(3)
N(6)	8b	1	0.9626(10)	0.0050(4)	-0.2270(4)	2.0(3)
N(7)	8b	1	1.0594(9)	0.0027(4)	-0.2000(4)	2.8(3)
N(8)	8b	1	1.0355(11)	0.0069(4)	-0.1486(4)	3.7(3)
N(9)	8b	1	0.3653(10)	-0.0716(4)	0.2159(4)	1.8(3)
N(1)	8b	1	0.4591(10)	-0.0700(4)	0.1883(4)	3.1(3)
N(1)	8b	1	0.4924(10)	-0.1155(4)	0.1759(4)	3.2(4)
N(1)	8b	1	0.3326(11)	-0.1187(4)	0.2232(4)	3.2(3)
C(9)	8b	1	0.4133(16)	-0.1435(5)	0.1985(6)	3.5(4)
C(10)	8b	1	0.4112(14)	-0.1994(5)	0.1966(6)	3.8(4)
C(11)	8b	1	0.4993(14)	-0.2248(4)	0.1719(7)	7.4(6)
C(12)	8b	1	0.3260(16)	-0.2252(5)	0.2217(7)	8.4(7)
N(13)	8b	1	0.2244(11)	0.0703(3)	0.2657(4)	2.7(3)
N(14)	8b	1	0.1311(11)	0.0725(4)	0.2961(5)	3.4(4)
N(15)	8b	1	0.1002(12)	0.1192(5)	0.3020(5)	5.1(4)
N(16)	8b	1	0.2543(10)	0.1159(4)	0.2515(4)	3.0(3)
C(13)	8b	0.50	0.1766(15)	0.1442(5)	0.2741(6)	3.7(4)
C(14)	8b	0.50	0.1877(17)	0.2014(6)	0.2669(6)	7.1(6)
C(15)	8b	0.50	0.276(2)	0.2252(9)	0.2705(8)	3.5(8)
C(16)	8b	0.50	0.0706(17)	0.2244(7)	0.2669(7)	1.6(5)
C(17)	8b	1	0.1693(18)	0.2203(11)	0.3185(7)	8(1)
C(18)	8b	1	0.178(2)	0.219(3)	0.2191(9)	24(4)
N(1)A	8b	1	0.7949(18)	0.1006(5)	0.6082(6)	8.9(6)
C(1)A	8b	1	0.845(2)	0.1224(8)	0.5550(7)	11.8(8)
C(2)A	8b	1	0.702(2)	0.1218(8)	0.6359(10)	14(2)
N(1)B	8b	1	0.3620(11)	0.1215(4)	0.1412(5)	4.7(4)
C(1)B	8b	1	0.2579(16)	0.1042(7)	0.1165(8)	9.4(7)
C(2)B	8b	1	0.3924(19)	0.1750(6)	0.1277(8)	11.3(8)

Tableau A16 : Distances interatomiques des molécules organiques dans  $[Hdma] \cdot (Fe_{0.9}Zn_{0.1}F(bdt))$ .

N(1)-N(3)	1.29(2)	N(9)-N(10)	1.30(2)	C(15)-C(15)	1.34(5)
N(1)-N(2)	1.33(2)	N(9)-N(12)	1.34(2)	C(16)-C(16)	1.39(4)
N(2)-C(1)	1.34(2)	N(10)-N(11)	1.33(2)	C(17)-C(17)	1.61(6)
N(3)-N(4)	1.36(2)	N(11)-C(9)	1.32(2)	N(1)A-C(2)A	1.41(2)
N(4)-C(1)	1.32(2)	N(12)-C(9)	1.31(2)	N(1)A-C(1)A	1.59(2)
C(1)-C(2)	1.49(2)	C(9)-C(10)	1.51(2)	N(1)B-C(1)B	1.44(2)
C(2)-C(7)	1.37(2)	C(10)-C(12)	1.37(2)	N(1)B-C(2)B	1.53(2)
C(2)-C(3)	1.42(2)	C(10)-C(11)	1.38(2)		
C(3)-C(4)	1.39(2)	C(11)-C(11)	1.36(2)		
C(4)-C(5)	1.31(2)	C(12)-C(12)	1.34(2)		
C(5)-C(6)	1.38(2)	N(13)-N(16)	1.33(2)		
C(5)-C(8)	1.44(2)	N(13)-N(14)	1.34(2)		
C(6)-C(7)	1.39(2)	N(14)-N(15)	1.32(2)		
C(8)-N(5)	1.35(2)	N(15)-C(13)	1.32(2)		
C(8)-N(8)	1.37(2)	N(16)-C(13)	1.32(2)		
N(5)-N(6)	1.28(2)	C(13)-C(14)	1.56(2)		
N(6)-N(7)	1.32(2)	C(14)-C(15)	1.22(3)		
N(7)-N(8)	1.35(2)	C(14)-C(16)	1.50(3)		

## 2.3 - FeF(Hbdt) (14)

Tableau A17 : Coordonnées atomiques et paramètres de déplacement atomique.

Atomes	Positions de Wyckoff	$\tau$	x	y	z	$B_{eq} (\text{\AA}^2)$
Fe(1)	4a	1	$\frac{1}{2}$	0	$\frac{1}{2}$	1.24(2)
F(1)	4e	1	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{4}$	0.57238(16)	1.50(4)
N(1)	16j	1	0.43212(7)	-0.1530(2)	0.57632(12)	1.81(3)
C(1)	8i	1	0.35773(13)	-0.2500	0.6482(2)	2.31(6)
C(2)	8i	1	0.30259(14)	-0.2500	0.7016(3)	2.80(6)
C(3)	16j	1	0.27620(13)	-0.0753(4)	0.7261(2)	4.47(8)
N(2)	16j	1	0.38550(8)	-0.0870(3)	0.62216(14)	2.43(4)

Tableau A18 : Distances interatomiques des molécules organiques dans  $FeF(bdt)$ 

N(1)-N(1)	1.320(3)
N(1)-N(2)	1.335(2)
C(1)-N(2)	1.332(2)
C(1)-N(2)	1.332(2)
C(1)-C(2)	1.481(4)
C(2)-C(3)	1.378(3)
C(3)-C(3)	1.383(5)

## 2.4 - $\text{Fe}_2(\text{H}_{0.67}\text{bdt})_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (15)

Tableau A19 : Coordonnées atomiques et paramètres de déplacement atomique.

Atomes	Positions de Wyckoff	$\tau$	x	y	z	$B_{\text{eq}} (\text{\AA}^2)$
Fe(1)	3a	1	0	0	0	0.92(2)
Fe(2)	3b	1	0	0	$\frac{1}{2}$	0.97(2)
N(1)	18h	1	0.07641(9)	0.15281(18)	0.1208(6)	2.34(6)
N(2)	18h	1	0.04321(8)	0.08643(16)	0.1692(5)	1.66(6)
N(3)	18h	1	0.04114(8)	0.08228(15)	0.3495(4)	1.32(5)
N(4)	18h	1	0.07237(8)	0.14473(16)	0.4233(5)	1.86(6)
C(1)	36i	1	0.1543(4)	0.3612(3)	0.4860(11)	3.87(2)
C(2)	36i	1	0.1185(4)	0.2905(3)	0.4586(12)	4.11(2)
C(3)	18h	1	0.13114(11)	0.2623(2)	0.3013(7)	2.72(9)
C(4)	18h	1	0.09349(10)	0.1870(2)	0.2770(6)	2.14(7)
OW(1)	36i	0.5	0.1323(4)	0.2087(4)	-0.2152(10)	7.3(2)

Tableau A20 : Distances interatomiques des molécules organiques dans  $(\text{Fe}_2\text{F}(\text{H}_{0.67}\text{bdt})_3)$ .

N(1)-C(4)	1.318(6)
N(1)-N(2)	1.338(4)
N(2)-N(3)	1.316(4)
N(3)-N(4)	1.328(4)
N(4)-C(4)	1.346(6)
C(1)-C(3)	1.352(8)
C(1)-C(2)	1.387(9)
C(2)-C(3)	1.406(9)
C(3)-C(1)	1.352(8)
C(3)-C(1)	1.352(8)
C(3)-C(2)	1.406(9)
C(3)-C(4)	1.474(6)

## 3 - PCs à base de $\text{H}_3\text{btt}$

### 3.1 - $\text{Zn}_5\text{F}_6(\text{H}_2\text{O})_{10}(\text{H}_2\text{btt})_4$ (16)

Tableau A21 : Coordonnées atomiques et paramètres de déplacement atomique.

Atomes	Positions de Wyckoff	$\tau$	x	y	z	$B_{\text{eq}} (\text{\AA}^2)$
Zn(1)	1g	1	0	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	1,70(2)
Zn(2)	2i	1	0.31262(11)	0.36337(6)	0.25764(3)	1,86(2)
Zn(3)	2i	1	0.42458(11)	0.01944(6)	-0.10698(3)	1,81(2)
F(1)	2i	1	-0.0888(7)	-0.4254(4)	0.4131(2)	4,04(9)
F(2)	2i	1	0.1456(6)	0.0350(4)	-0.0692(2)	4,11(9)
F(4)	2i	1	0.6961(7)	0.0048(4)	-0.1468(2)	4,6(1)
OW(1)	2i	1	0.2785(7)	-0.5136(4)	0.4566(2)	2,28(8)
OW(2)	2i	1	0.0424(7)	0.4165(4)	0.2827(2)	2,43(8)

# Données cristallographiques

OW(3)	2i	1	0.4518(8)	0.1715(4)	-0.1484(2)	3,1(1)
OW(4)	2i	1	0.5868(7)	0.3076(5)	0.2385(2)	3,2(1)
OW(5)	2i	1	0.2451(8)	0.9264(4)	-0.2067(2)	3,5(2)
C(1)	2i	1	0.2447(8)	0.0042(5)	0.4905(3)	1,4(1)
C(2)	2i	1	0.2881(8)	0.1193(5)	0.4783(3)	1,2(1)
C(3)	2i	1	0.3525(9)	0.2114(5)	0.5352(3)	1,6(2)
C(4)	2i	1	0.3725(9)	0.1893(5)	0.6035(3)	1,5(1)
C(5)	2i	1	0.3297(9)	0.0739(5)	0.6155(3)	1,6(2)
C(6)	2i	1	0.2665(8)	-0.0188(5)	0.5595(3)	1,4(1)
C(7)	2i	1	0.2241(8)	-0.1411(5)	0.5720(3)	1,3(1)
N(1)	2i	1	0.2364(7)	-0.1743(4)	0.6352(2)	1,82(9)
N(2)	2i	1	0.1807(7)	-0.2922(4)	0.6219(2)	1,69(9)
N(3)	2i	1	0.1368(8)	-0.3273(4)	0.5531(2)	1,80(9)
N(4)	2i	1	0.1613(7)	-0.2347(4)	0.5196(2)	1,68(9)
C(8)	2i	1	0.2632(8)	0.1465(5)	0.4059(3)	1,3(1)
N(5)	2i	1	0.2101(8)	0.0654(4)	0.3468(2)	2,0(1)
N(6)	2i	1	0.2061(8)	0.1258(4)	0.2939(2)	2,2(1)
N(7)	2i	1	0.2564(7)	0.2390(4)	0.3216(2)	1,74(9)
N(8)	2i	1	0.2944(7)	0.2546(4)	0.3918(2)	1,61(9)
C(9)	2i	1	0.5606(9)	0.7099(5)	0.3373(3)	1,5(1)
N(9)	2i	1	0.5081(8)	0.5984(4)	0.3470(2)	2,1(1)
N(10)	2i	1	0.4587(8)	0.5372(4)	0.2801(2)	2,0(1)
N(11)	2i	1	0.4795(8)	0.6083(4)	0.2339(2)	2,3(2)
N(12)	2i	1	0.5471(8)	0.7195(4)	0.2689(2)	2,0(1)
C(10)	2i	1	0.0873(9)	0.3141(5)	-0.0803(3)	1,6(2)
C(11)	2i	1	0.0822(9)	0.3725(5)	-0.1378(3)	1,4(1)
C(12)	2i	1	0.1596(9)	0.4925(5)	-0.1292(3)	1,6(2)
C(13)	2i	1	0.2429(8)	0.5568(4)	-0.0631(3)	1,3(1)
C(14)	2i	1	0.2488(8)	0.4970(5)	-0.0057(3)	1,4(1)
C(15)	2i	1	0.1708(9)	0.3764(5)	-0.0141(3)	1,4(1)
C(16)	2i	1	0.1775(8)	0.3212(5)	0.0490(3)	1,2(1)
N(13)	2i	1	0.2218(7)	0.3828(4)	0.1141(2)	1,80(9)
N(14)	2i	1	0.2141(8)	0.3022(4)	0.1554(2)	1,84(9)
N(15)	2i	1	0.1687(8)	0.1945(4)	0.1178(2)	1,82(9)
N(16)	2i	1	0.1435(8)	0.2041(4)	0.0494(2)	1,82(9)
C(17)	2i	1	0.0015(9)	0.3031(5)	-0.2082(3)	1,4(1)
N(17)	2i	1	-0.0628(8)	0.1869(4)	-0.2218(2)	1,9(1)
N(18)	2i	1	-0.1105(8)	0.1660(4)	-0.2914(2)	2,0(1)
N(19)	2i	1	-0.0808(8)	0.2606(4)	-0.3205(2)	2,2(1)
N(20)	2i	1	-0.0107(8)	0.3504(4)	-0.2677(2)	1,77(9)
N(21)	2i	1	0.3351(7)	0.7552(4)	-0.0990(2)	1,52(9)
C(18)	2i	1	0.3173(8)	0.6854(5)	-0.0500(3)	1,2(1)
N(22)	2i	1	0.4033(7)	0.8638(4)	-0.0621(2)	1,80(9)
N(23)	2i	1	0.4257(8)	0.8594(4)	0.0059(2)	1,9(1)
N(24)	2i	1	0.3742(7)	0.7478(4)	0.0154(2)	1,69(9)

Tableau A22 : Distances interatomiques des molécules organiques dans  $\text{Zn}_5\text{F}_6(\text{H}_2\text{O})_{10}(\text{H}_2\text{btt})_4$ .

C(1)-C(2)	1.384(7)	N(7)-N(8)	1.333(6)	N(13)-N(14)	1.324(6)
C(1)-C(6)	1.400(7)	C(9)-N(9)	1.329(7)	N(14)-N(15)	1.323(6)
C(2)-C(3)	1.390(7)	C(9)-N(12)	1.337(7)	N(15)-N(16)	1.340(6)
C(2)-C(8)	1.482(7)	C(9)-C(4)	1.481(8)	C(17)-N(17)	1.322(7)
C(3)-C(4)	1.380(7)	N(9)-N(10)	1.358(6)	C(17)-N(20)	1.352(7)
C(4)-C(5)	1.386(7)	N(10)-N(11)	1.306(6)	N(17)-N(18)	1.329(6)
C(4)-C(9)	1.482(8)	N(11)-N(12)	1.344(6)	N(18)-N(19)	1.305(6)
C(5)-C(6)	1.381(7)	C(10)-C(15)	1.382(7)	N(19)-N(20)	1.328(6)
C(6)-C(7)	1.469(7)	C(10)-C(11)	1.392(7)	N(21)-N(22)	1.333(6)
C(7)-N(1)	1.335(7)	C(11)-C(12)	1.376(7)	N(21)-C(18)	1.339(6)
C(7)-N(4)	1.346(7)	C(11)-C(17)	1.473(7)	C(18)-N(24)	1.341(7)
N(1)-N(2)	1.338(6)	C(12)-C(13)	1.390(7)	N(22)-N(23)	1.315(6)
N(2)-N(3)	1.318(6)	C(13)-C(14)	1.401(7)	N(23)-N(24)	1.331(6)
N(3)-N(4)	1.336(6)	C(13)-C(18)	1.464(7)		
C(8)-N(8)	1.319(6)	C(14)-C(15)	1.383(7)		
C(8)-N(5)	1.341(7)	C(15)-C(16)	1.467(7)		
N(5)-N(6)	1.332(6)	C(16)-N(13)	1.326(7)		
N(6)-N(7)	1.320(6)	C(16)-N(16)	1.352(7)		

3.2 -  $\text{Zn}_4\text{F}_5(\text{H}_2\text{O})(\text{H}_2\text{btt})_3$  (17)

Tableau A23 : Coordonnées atomiques et paramètres de déplacement atomique.

Atomes	Positions de Wyckoff	$\tau$	x	y	z	$B_{\text{eq}} (\text{\AA}^2)$
Zn(1)	2a	1	0	0	0	2,27(8)
Zn(2)	4e	1	0.24949(19)	-0.00536(10)	-0.0042(2)	2,24(6)
Zn(3)	2b	1	$\frac{1}{2}$	0	0	2,41(8)
Zn(4)	4e	1	0.4199(2)	0.02413(11)	0.2377(2)	2,90(8)
Zn(5)	4e	1	0.1152(2)	0.12422(13)	-0.0519(3)	3,89(8)
F(1)	4e	1	0.1165(9)	0.0338(5)	-0.0558(9)	2,4(3)
F(2)	4e	1	0.1407(13)	0.1356(7)	0.1034(13)	5,8(4)
F(3)	4e	1	0.1145(17)	0.2046(8)	-0.063(2)	9,6(8)
F(4)	4e	1	0.3905(9)	-0.0134(5)	0.0810(9)	2,1(3)
F(5)	4e	1	0.4470(15)	0.0411(8)	0.3890(13)	6,9(5)
OW(1)	4e	1	0.077(4)	0.1146(19)	-0.215(2)	17(3)
C(1)	4e	1	-0.1639(16)	0.0599(9)	0.2688(17)	2,2(5)
C(2)	4e	1	-0.1487(17)	0.0957(10)	0.3452(17)	2,6(5)
C(3)	4e	1	-0.0503(18)	0.1125(10)	0.3810(18)	2,7(5)
C(4)	4e	1	0.0328(16)	0.0942(10)	0.3415(17)	2,4(5)
C(5)	4e	1	0.0189(17)	0.0585(9)	0.2688(19)	2,6(5)
C(6)	4e	1	-0.0807(17)	0.0404(10)	0.2317(18)	2,6(5)
C(7)	4e	1	-0.2683(17)	0.0424(10)	0.2278(19)	2,7(5)
N(1)	4e	1	0.6560(14)	0.0392(8)	0.2789(16)	2,8(4)
N(2)	4e	1	0.5739(15)	0.0254(7)	0.2122(16)	2,6(4)
N(3)	4e	1	0.5984(13)	0.0204(7)	0.1285(14)	1,9(4)

## Données cristallographiques

N(4)	4e	1	0.3018(13)	-0.0297(7)	-0.1333(14)	2,1(4)
C(8)	4e	1	0.1065(17)	0.0400(9)	0.2275(19)	2,4(5)
N(5)	4e	1	0.1022(13)	0.0191(7)	0.1398(15)	2,2(4)
N(6)	4e	1	0.2000(14)	0.0116(7)	0.1314(15)	2,3(4)
N(7)	4e	1	0.2598(13)	0.0260(7)	0.2129(15)	2,3(4)
N(8)	4e	1	0.2041(15)	0.0448(8)	0.2740(16)	3,2(5)
C(9)	4e	1	-0.0310(18)	0.1485(11)	0.460(2)	3,6(7)
N(9)	4e	1	0.062(2)	0.1628(13)	0.506(2)	7,5(9)
N(10)	4e	1	0.047(2)	0.1992(14)	0.574(2)	9(2)
N(11)	4e	1	-0.050(2)	0.2050(11)	0.572(2)	6,3(8)
N(12)	4e	1	-0.1013(16)	0.1742(10)	0.5014(17)	4,3(6)
C(10)	4e	1	0.569(2)	0.2191(9)	0.2101(19)	2,8(5)
C(11)	4e	1	0.6692(18)	0.2068(9)	0.2150(18)	2,6(5)
C(12)	4e	1	0.744(2)	0.2467(9)	0.2259(17)	2,8(5)
C(13)	4e	1	0.7154(19)	0.2975(9)	0.2253(18)	2,9(6)
C(14)	4e	1	0.613(2)	0.3103(10)	0.214(2)	3,2(6)
C(15)	4e	1	0.536(2)	0.2707(9)	0.2088(18)	3,0(6)
C(16)	4e	1	0.573(2)	0.3642(10)	0.2145(19)	3,3(6)
N(13)	4e	1	0.3673(17)	-0.0947(8)	0.2703(18)	3,9(5)
N(14)	4e	1	0.4353(17)	-0.0543(8)	0.2793(16)	3,3(5)
N(15)	4e	1	0.530(2)	-0.0730(11)	0.301(3)	8(1)
N(16)	4e	1	0.474(2)	0.3767(10)	0.194(3)	7,5(9)
C(17)	4e	1	0.853(2)	0.2320(10)	0.228(2)	3,6(6)
N(17)	4e	1	0.8875(17)	0.1935(9)	0.1826(17)	3,8(5)
N(18)	4e	1	0.991(2)	0.1955(12)	0.204(2)	5,8(8)
N(19)	4e	1	1.018(2)	0.2327(13)	0.261(3)	6,6(8)
N(20)	4e	1	0.931(2)	0.2581(10)	0.2812(19)	5,0(6)
C(18)	4e	1	0.491(2)	0.1791(10)	0.2032(19)	3,0(5)
N(21)	4e	1	0.5139(15)	0.1296(8)	0.2124(16)	3,2(5)
N(22)	4e	1	0.4242(14)	0.1053(8)	0.2076(16)	3,0(5)
N(23)	4e	1	0.3466(17)	0.1392(9)	0.1913(19)	4,4(6)
N(24)	4e	1	0.3897(18)	0.1866(9)	0.1915(19)	4,4(6)
C(19)	4e	1	0.7104(15)	0.1580(8)	-0.0329(16)	1,7(4)
C(20)	4e	1	0.6195(15)	0.1303(8)	-0.0363(15)	1,4(4)
C(21)	4e	1	0.5251(17)	0.1560(8)	-0.0350(17)	2,1(4)
C(22)	4e	1	0.5238(16)	0.2093(9)	-0.0376(17)	2,1(5)
C(23)	4e	1	0.6133(17)	0.2376(9)	-0.0362(17)	2,2(5)
C(24)	4e	1	0.7085(17)	0.2105(9)	-0.0324(16)	2,1(4)
C(25)	4e	1	0.6107(18)	0.2933(9)	-0.0339(17)	2,3(5)
N(25)	4e	1	0.5215(16)	0.3196(8)	-0.0452(17)	3,5(5)
N(26)	4e	1	0.5509(19)	0.3697(8)	-0.0386(17)	4,0(5)
N(27)	4e	1	0.6541(19)	0.3729(9)	-0.0246(17)	4,1(5)
N(28)	4e	1	0.6920(15)	0.3252(7)	-0.0239(16)	2,8(4)
C(26)	4e	1	0.8060(17)	0.1291(9)	-0.0316(18)	2,4(5)
N(29)	4e	1	0.8237(13)	0.0802(7)	-0.0091(14)	2,0(4)
N(30)	4e	1	0.9222(14)	0.0725(7)	-0.0143(14)	2,4(4)
N(31)	4e	1	0.9634(14)	0.1151(7)	-0.0396(15)	2,7(4)
N(32)	4e	1	0.8904(14)	0.1521(7)	-0.0509(16)	2,8(4)
C(27)	4e	1	0.4292(18)	0.1279(9)	-0.0368(18)	2,4(5)
N(33)	4e	1	0.4199(13)	0.0768(7)	-0.0206(13)	2,1(4)



N(34)	4e	1	0.3183(14)	0.0699(7)	-0.0257(15)	2,4(4)
N(35)	4e	1	0.2710(13)	0.1138(7)	-0.0427(17)	2,9(5)
N(36)	4e	1	0.3379(15)	0.1512(8)	-0.0519(17)	3,2(5)

Tableau A24 : Distances interatomiques des molécules organiques dans  $\text{Zn}_4\text{F}_5(\text{H}_2\text{O})(\text{H}_2\text{btt})_3$ .

C(1)-C(6)	1.39(3)	N(11)-N(12)	1.35(3)	N(23)-N(24)	1.36(3)
C(1)-C(2)	1.40(3)	C(10)-C(11)	1.36(3)	C(19)-C(24)	1.36(3)
C(1)-C(7)	1.47(3)	C(10)-C(15)	1.41(3)	C(19)-C(20)	1.40(3)
C(2)-C(3)	1.38(3)	C(10)-C(18)	1.45(3)	C(19)-C(26)	1.47(3)
C(3)-C(4)	1.40(3)	C(11)-C(12)	1.42(3)	C(20)-C(21)	1.42(3)
C(3)-C(9)	1.43(3)	C(12)-C(13)	1.37(3)	C(21)-C(22)	1.38(3)
C(4)-C(5)	1.36(3)	C(12)-C(17)	1.49(4)	C(21)-C(27)	1.46(3)
C(5)-C(6)	1.41(3)	C(13)-C(14)	1.38(3)	C(22)-C(23)	1.39(3)
C(5)-C(8)	1.46(3)	C(14)-C(15)	1.44(3)	C(23)-C(24)	1.44(3)
C(7)-N(1)	1.33(3)	C(14)-C(16)	1.50(4)	C(23)-C(25)	1.45(3)
C(7)-N(4)	1.35(3)	C(16)-N(13)	1.32(3)	C(25)-N(28)	1.35(3)
N(1)-C(7)	1.33(3)	C(16)-N(16)	1.34(3)	C(25)-N(25)	1.35(3)
N(1)-N(2)	1.35(3)	N(13)-C(16)	1.32(3)	N(25)-N(26)	1.36(3)
N(2)-N(3)	1.27(2)	N(13)-N(14)	1.37(3)	N(26)-N(27)	1.35(3)
N(3)-N(4)	1.33(2)	N(14)-N(15)	1.33(3)	N(27)-N(28)	1.34(3)
N(4)-N(3)	1.33(2)	N(15)-N(16)	1.31(3)	C(26)-N(29)	1.32(3)
N(4)-C(7)	1.35(3)	N(16)-N(15)	1.31(3)	C(26)-N(32)	1.33(3)
C(8)-N(5)	1.33(3)	C(17)-N(17)	1.31(3)	N(29)-N(30)	1.33(2)
C(8)-N(8)	1.34(3)	C(17)-N(20)	1.35(3)	N(30)-N(31)	1.31(2)
N(5)-N(6)	1.33(2)	N(17)-N(18)	1.35(3)	N(31)-N(32)	1.35(2)
N(6)-N(7)	1.32(3)	N(18)-N(19)	1.26(4)	C(27)-N(36)	1.33(3)
N(7)-N(8)	1.32(3)	N(19)-N(20)	1.39(4)	C(27)-N(33)	1.36(3)
C(9)-N(9)	1.34(3)	C(18)-N(21)	1.32(3)	N(33)-N(34)	1.35(2)
C(9)-N(12)	1.36(3)	C(18)-N(24)	1.33(3)	N(34)-N(35)	1.30(2)
N(9)-N(10)	1.38(3)	N(21)-N(22)	1.34(3)	N(35)-N(36)	1.33(3)
N(10)-N(11)	1.29(3)	N(22)-N(23)	1.34(3)		



## Annexe III

Polymères de coordination à noyau

5-aminotétrazole



**1 - Polymères de coordination à noyau 5-aminotétrazole**

Cation métallique	Formulation	CSD code	Réf.
Mn <sup>2+</sup>	(Mn <sub>15</sub> (amtetraz) <sub>18</sub> (OH) <sub>4</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>4</sub> )·9H <sub>2</sub> O	FUWXUR	1
	(Mn <sub>8</sub> (amtetraz) <sub>4</sub> (OH) <sub>4</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>4</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>4</sub> )·H <sub>2</sub> O	FUWYAY	1
	(Mn <sub>3</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> (amtetraz) <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub> )·2CH <sub>3</sub> OH	AGIMOU	2
Zn <sup>2+</sup>	(Zn <sub>2</sub> (amtetraz) <sub>3</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>3</sub> )·6H <sub>2</sub> O	GEZKED	3
	[Hdma]·(Zn(amtetraz)SO <sub>4</sub> )	GIRHIA	4
	Zn(amtetraz) <sub>2</sub>	PIGXIN	5
	(Zn <sub>2</sub> (amtetraz) <sub>3</sub> N <sub>3</sub> )·H <sub>2</sub> O	OZAXAP	6
	(Zn(amtetraz) <sub>2</sub> )·DMF	ULUVUT	7
	(Zn(amtetraz) <sub>2</sub> )·DMF	USUBUG	8
	(Zn <sub>2</sub> (amtetraz) <sub>2</sub> NO <sub>3</sub> )·3.66H <sub>2</sub> O	POMMIP	9
	Zn(Hamtetraz)(amtetraz)NO <sub>3</sub>	RONGEI	9
Cd <sup>2+</sup>	[Cl]·(Cd <sub>5</sub> (amtetraz) <sub>9</sub> )·2H <sub>2</sub> O	CUKWUB	10
	[SO <sub>4</sub> ] <sub>0.5</sub> ·(Cd <sub>5</sub> (amtetraz) <sub>9</sub> )·2H <sub>2</sub> O	CUKXEM	10
	(Cd <sub>5</sub> (amtetraz) <sub>8</sub> (Cl) <sub>2</sub> )·3H <sub>2</sub> O	CUKXAI	10
	Cd <sub>5</sub> (amtetraz) <sub>4</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> (OH) <sub>2</sub>	COWLAC01	10
	(Cd <sub>7.5</sub> (amtetraz) <sub>9</sub> (OH) <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> )·4.5H <sub>2</sub> O	CUKWOV	10
	(Cd <sub>3</sub> (amtetraz) <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub> (C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH) <sub>2</sub> )	IZEHAX	11
	(Cd <sub>10</sub> (amtetraz) <sub>13</sub> (ac) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> F <sub>5</sub> )·2H <sub>2</sub> O	IZEGUQ	11
	Cd <sub>5</sub> (amtetraz) <sub>4</sub> (OH) <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	COWLAC	12
	Cd <sub>3</sub> (amtetraz) <sub>4</sub> (MeCN) <sub>2</sub> (Cl) <sub>2</sub>	COWLIK	12
	[Pr <sub>4</sub> N]·(Cd <sub>4</sub> Br <sub>5</sub> (amtetraz) <sub>4</sub> )	TEXVID	13
	[Pr <sub>4</sub> N]·(Cd <sub>6</sub> Br <sub>5</sub> (amtetraz) <sub>8</sub> )·H <sub>2</sub> O	TEXVOJ	13
	[NO <sub>3</sub> ]·(Cd <sub>5</sub> (amtetraz) <sub>9</sub> )·3H <sub>2</sub> O	VEMHOL	14
Cd <sup>2+</sup>	Cd <sub>2</sub> Br(OH)(amtetraz) <sub>2</sub>	UKOYID	15
Ag <sup>+</sup>	Ag(amtetraz)	ROSGAJ	16

<sup>1</sup>T.-W. Wang, D.-S. Liu, C.-C. Huang, Y. Sui, X.-H. Huang, J.-Z. Chen and X.-Z. You, *Cryst. Growth Des.*, 2010, **10**, 3429–3435.<sup>2</sup>Z.-Y. Liu, H.-A. Zou, Z.-J. Hou, E.-C. Yang and X.-J. Zhao, *Dalt. Trans.*, 2013, **42**, 15716–25.<sup>3</sup>Q. Yan, Y. Lin, P. Wu, L. Zhao, L. Cao, L. Peng, C. Kong, L. Chen, *ChemPlusChem.*, 2013, **78**, 86–91.<sup>4</sup>W.-G. Lu, H.-W. Liu, X.-G. Yin, L.-M. Lan, K.-M. Liu, H.-Y. Liu, J. Huang, Q.-X. Wu, C.-L. Liao, *Chin. J. Inorg. Chem.*, 2013, **229**, 1433<sup>5</sup>J. Chen and J. Liu, *Cryst. Growth Des.*, 2007, **7**, 1227–1229.<sup>6</sup>D.-S. Liu, Y. Sui, W.-T. Chen, C.-C. Huang, J.-Z. Chen, *Chin. J. Inorg. Chem.*, 2011, **27**, 1607–1612.<sup>7</sup>T. Panda, P. Pachfule, Y. Chen, J. Jiang and R. Banerjee, *Chem. Commun.*, 2011, **47**, 2011–2013.<sup>8</sup>J.-S. Qin, Y.-Q. Lan, H.-N. Wang, L.-J. Li, X.-L. Wang, X.-Y. Sun, K.-Z. Shao, Z.-M. Su, *Chem. J. Chin. Univ.*, 2011, **32**, 683–687.<sup>9</sup>J. Zhang, *Private Communication*, 2014.<sup>10</sup>D. Liu, G. Huang, C. Huang, X. Huang, J. Chen and X. You, *Cryst. Growth Des.*, 2009, **9**, 5117–5127.<sup>11</sup>P. Pan, C.-F. Sun, S.-M. Chen and Y. Yao, *Inorg. Chem. Commun.*, 2011, **14**, 1333–1336.<sup>12</sup>Y.-L. Yao, L. Xue, Y.-X. Che and J.-M. Zheng, *Cryst. Growth Des.*, 2009, **9**, 606–610.<sup>13</sup>J.-D. Lin, S.-H. Wang, L.-Z. Cai, F.-K. Zheng, G.-C. Guo and J.-S. Huang, *CrystEngComm*, 2013, **15**, 903–910.<sup>14</sup>X. He, C.-Z. Lu and D.-Q. Yuan, *Inorg. Chem.*, 2006, **45**, 5760–5766.<sup>15</sup>Y. Qiu, Y. Li, G. Peng, J. Cai, L. Jin, L. Ma, H. Deng, M. Zeller and S. R. Batten, *Cryst. Growth Des.*, 2010, **10**, 1332–1340.<sup>16</sup>Q. Zhang, D. Chen, X. He, S. Huang, J. Huang, X. Zhou, Z. Yang, J. Li, H. Li and F. Nie, *CrystEngComm*, 2014, **16**, 10485–10491.



## Annexe IV

### Distances interatomiques M-N





	Phase	Dim.	Métal	Géom.	Env.	$\mu_1$	$\mu_2$	$\mu_{1,2}$	$\mu_{2,3}$	$\mu_{1,2,3}$	$\mu_{1,2,4}$	$\mu_{1,2,3,4}$
5-aminotétrazole	3	2D	Zn	6	ZnF <sub>2</sub> N <sub>4</sub>						N(1)-Zn(1) 2.1488 N(2)-Zn(1) 2.1692 N(4)-Fe(1) 2.1776	
			Fe <sup>III</sup>	6	FeF <sub>4</sub> N <sub>2</sub>						N(6)-Fe(1) 2.2207 N(8)-Zn(1) 2.2105 N(9)-Zn(1) 2.1607	
	4	3D	Zn	5	ZnF <sub>2</sub> N <sub>3</sub>						N(1)-Fe(2) 2.1554 N(3)-Zn(2) 2.0990 N(4)-Zn(2) 2.0540	
			Zn/Fe <sup>II</sup>	6	Zn/Fe <sup>II</sup> F <sub>2</sub> N <sub>4</sub>						N(6)-Zn(2) 2.0096 N(8)-Zn(1)/Fe(1) 2.2054 N(9)-Zn(1)/Fe(1) 2.1589	
			Fe <sup>III</sup>	6	FeF <sub>4</sub> N <sub>2</sub>						N(11)-Fe(2) 2.1074 N(13)-Zn(1)/Fe(1) 2.1563 N(14)-Zn(1)/Fe(1) 2.1290	
	5	3D	Zn	5	Zn(1)F <sub>3</sub> N <sub>2</sub>						N(1)-Zn(2) 2.1399 N(3)-Zn(3) 2.1676 N(4)-Zn(1) 2.0209	
				6	Zn(2/3)F <sub>2</sub> N <sub>4</sub>							
	6	3D	Fe <sup>II</sup>	6	Fe <sup>II</sup> (1/2)F <sub>2</sub> N <sub>4</sub> Fe <sup>II</sup> (3)F <sub>2</sub> N <sub>2</sub> O(F/O)						N(1)-Fe(2) 2.1573 N(2)-Fe(1) 2.2014 N(4)-Fe(3) 2.1466	
			Fe <sup>III</sup>	6	Fe(4)F <sub>4</sub> O(O/F)							
	7	3D	Fe <sup>II</sup>	6	Fe <sup>II</sup> (1/2)F <sub>2</sub> N <sub>4</sub> Fe <sup>II</sup> (3)F <sub>2</sub> N <sub>2</sub> O(F/O)						N(1)-Fe(2) 2.1778 N(2)-Fe(1) 2.1984 N(4)-Fe(3) 2.1891	
			Fe <sup>III</sup>	6	Fe <sup>III</sup> (4)F <sub>4</sub> O(F/O)							
	8	1D	Zn	6	ZnF <sub>3</sub> ON <sub>2</sub>			N1-Zn(1) 2.1125 N2-Zn(1) 2.1602				
	9	1D	Zn	6	ZnF <sub>4</sub> N <sub>2</sub>	N(1)-Zn(1) 2.0515						
	10	2D	Zn	6	ZnF <sub>4</sub> N <sub>2</sub>							N(1)-Zn(1) 2.1484 N(2)-Zn(2) 2.0589
					ZnF <sub>4</sub> ON							
	11	3D	Zn	5	Zn(2)F <sub>3</sub> N <sub>2</sub>						N(1)-Zn(2) 2.0219 N(3)-Zn(1) 2.1564 N(4)-Zn(3) 2.1339	
6				Zn(3)F <sub>2</sub> N <sub>4</sub> Zn(2)F <sub>2</sub> N <sub>4</sub>	N(6)-Zn(2) 2.0132 N(8)-Zn(1) 2.1580 N(9)-Zn(3) 2.1663							
12	3D	Zn	5	Zn(1/2)F <sub>2</sub> N <sub>3</sub>						N(1)-Zn(2) 1.9670 N(3)-Zn(3) 2.1883 N(4)-Zn(4) 2.1139	N(11)-Zn(2) 2.1271 N(12)-Zn(1) 2.1020	
			6	Zn(3/4)F <sub>2</sub> N <sub>4</sub>						N(6)-Zn(1) 2.0191 N(8)-Zn(4) 2.1539 N(9)-Zn(3) 2.1344	N(14)-Zn(2) 2.0809 N(15)-Zn(1) 2.1526  N(17)-Zn(3) 2.0849 N(18)-Zn(4) 2.1816  N(20)-Zn(3) 2.1108 N(21)-Zn(4) 2.2345	

Annexe IV

<b>H<sub>2</sub>bdt</b>	<b>13a</b>	3D	Fe <sup>II</sup>	6	Fe <sup>II</sup> (1/2)F <sub>2</sub> N <sub>4</sub>		N(1)-Fe(01) 2.1293		N(9)-Fe(02) 2.1973 N(10)-Fe(01) 2.2079 N(13)-Fe(02) 2.1955 N(14)-Fe(01) 2.2067	N(5)-Fe(02) 2.3066 N(6)-Fe(01) 2.1826 N(7)-Fe(02) 2.2685		
	<b>13b</b>	3D	Fe <sup>II</sup> /Zn	6	Fe(1)F <sub>2</sub> N <sub>4</sub>		N(1)- Fe(1)/Zn(1) 2.0977		N(9)-Fe(2) 2.1879 N(10)- Fe(1)/Zn(1) 2.1863 N(13)-Fe(2) 2.1889 N(14)- Fe(1)/Zn(1) 2.1959	N(5)-Fe(2) 2.2976 N(6)- Fe(1)/Zn(1) 2.1882 N(7)-Fe(2) 2.2513		
			Fe <sup>II</sup>	6	Fe(2)F <sub>2</sub> N <sub>4</sub>							
	<b>14</b>	3D	Fe <sup>II</sup>	6	FeF <sub>2</sub> N <sub>4</sub>				N(1)-Fe(1) 2.1806			
	<b>15</b>	3D	Fe <sup>II</sup>	6	Fe <sup>II</sup> N <sub>6</sub>				N(2)Fe(1) 2.0840 N(3)Fe(2) 1.9393			
<b>H<sub>3</sub>btt</b>	<b>16</b>	2D	Zn	4	Zn(2)N <sub>3</sub> O		N(3)-Zn(1) 2.1110 N(7)-Zn(2) 2.0420 N(10)-Zn(2) 2.0319 N(14)-Zn(2) 2.0003		N(22)-Zn(3) 2.1270 N(23)-Zn(3) 2.2563			
			Zn	6	Zn(1)F <sub>2</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> Zn(3)F <sub>2</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>							

	17	3D	Zn	6	$\text{Zn}(1/2)\text{F}_2\text{N}_4$ $\text{Zn}(3/4)\text{F}_2\text{N}_4$ $\text{Zn}(5)\text{F}_4\text{N}_2$		$\text{N}(14)\text{-Zn}(4)$ 2.1040 $\text{N}(22)\text{-Zn}(4)$ 2.1398		$\text{N}(34)\text{-Zn}(2)$ 2.1843 $\text{N}(35)\text{-Zn}(5)$ 2.0654	$\text{N}(2)\text{-Zn}(4)$ 2.1303 $\text{N}(3)\text{-Zn}(3)$ 2.0771 $\text{N}(4)\text{-Zn}(2)$ 2.1520  $\text{N}(5)\text{-Zn}(1)$ 2.2106 $\text{N}(6)\text{-Zn}(2)$ 2.1471 $\text{N}(7)\text{-Zn}(4)$ 2.0758  $\text{N}(29)\text{-Zn}(2)$ 2.2028 $\text{N}(30)\text{-Zn}(1)$ 2.1294 $\text{N}(31)\text{-Zn}(5)$ 2.0578  $\text{N}(33)\text{-Zn}(3)$ 2.2510 $\text{N}(34)\text{-Zn}(2)$ 2.1843 $\text{N}(35)\text{-Zn}(5)$ 2.0654		
--	----	----	----	---	--	--	--	--	--	--	--	--





# Thèse de Doctorat

Vanessa PEREIRA PIMENTA

## Synthèse de fluorures hybrides à porosité variable : Applications dans le domaine de l'énergie

Synthesis of hybrid fluorides with tunable porosity:  
Applications in the energy field

### Résumé

Ce travail a concerné la synthèse hydro-solvothermale et la caractérisation de nouveaux fluorures hybrides à porosité variable, dans l'objectif à terme de tester ces matériaux poreux en stockage ou purification de gaz.

En première partie, l'aminotétrazole a été utilisé comme ligand organique et a permis de mettre en évidence douze nouveaux fluorures hybrides, dont six sont de type MOF. Plusieurs paramètres de synthèse ont été identifiés comme cruciaux dans la condensation d'édifices ouverts. C'est, en particulier, la température, la composition du milieu ainsi que la nature des cations métalliques ( $\text{Zn}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$  et  $\text{Zn}^{2+}$  seul) et du solvant. Les porosités estimées de ces MOF atteignent 25% en volume bien que la taille de l'aminotétrazole soit réduite.

En seconde partie, des ligands plus étendus à noyaux tétrazoliques multiples ont été choisis afin de parvenir à augmenter la dimension des cavités des MOFs. Ces molécules, non commercialisées, ont été synthétisées dans un premier temps puis impliquées dans l'élaboration de nouveaux hybrides. Alors que la molécule  $\text{H}_3\text{btt}$  à 3 noyaux tétrazole n'a pas abouti à des résultats,  $\text{H}_2\text{bdt}$  a conduit à de nouvelles architectures fluorées en présence de Zn et/ou Fe. Deux d'entre elles,  $[\text{Hdma}] \cdot (\text{Fe}^{\text{II}}\text{F}(\text{bdt}))$  et  $\text{Fe}^{\text{II}}\text{F}(\text{Hbdt})$ , présentent des porosités remarquables de 40 et 60% qui s'approchent de celles des matériaux de référence.

### Mots clés

**Matériaux hybrides ; Fluorures ; Synthèse de  
Tétrazoles ; Diffraction de rayons X ; Metal-Organic  
Frameworks**

### Abstract

This work focuses on the hydro-solvothermal synthesis and the characterization of new hybrid fluorides with tunable porosity, with the aim of testing new porous materials for gas storage and purification.

In the first part, the aminotetrazole was used as organic linker and twelve new hybrid fluorides were evidenced, six phases belong to MOFs class. Several parameters were identified as crucial for the condensation of open frameworks, in particular, the temperature, the medium composition as well as the nature of metallic cations ( $\text{Zn}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$  or only  $\text{Zn}^{2+}$ ) and of the solvent. The porosity of these MOFs reaches 25% of volume, in spite of the small size of the aminotetrazole molecule.

In the second part, polytetrazoles linkers with extended size were chosen, in order to increase the size of MOFs cavities. Non-commercial molecules were prepared and applied to the elaboration of new hybrids. While  $\text{H}_3\text{btt}$  with 3 tetrazole cycles did not provide any expected result,  $\text{H}_2\text{bdt}$  led to new fluorinated architectures in the presence of Zn and/or Fe. Two phases,  $[\text{Hdma}] \cdot (\text{Fe}^{\text{II}}\text{F}(\text{bdt}))$  and  $\text{Fe}^{\text{II}}\text{F}(\text{Hbdt})$ , exhibit remarkable porosities of 40 and 60%, values that are close to the porosity of reference materials.

### Key Words

**Hybrid materials; Fluorides; Tetrazole synthesis;  
X-ray diffraction; Metal-Organic Frameworks**